

國立臺灣師範大學化學研究所

Department (Graduate institute) of Chemistry,  
National Taiwan Normal University

碩士論文

指導教授：曾文碧 博士

林震煌 博士

4-氯苯乙烯之第一電子激發態暨離子態振動光  
譜研究

The logo of National Taiwan Normal University is a circular emblem with a stylized design. It features a central figure that resembles a traditional Chinese symbol, possibly a 'Wu' (五) or a similar character, surrounded by a decorative border. The logo is rendered in a light purple or blue color.

研究生：黃信軒

中華民國一零五年六月

## 謝誌

首先感謝曾老師讓原本在有機化學組感到身體不適的我有機會可以進入實驗室學習及這兩年來老師的指導與照顧，老師雖然很忙，事情很多，但一有時間就會來實驗室關心大家在學習上是否有問題，並且主動跟我們介紹實驗室裡許多有趣的器材，常常分享他的人生經歷、講笑話給大家聽，實驗遇到不順利的時候，就鼓勵我們不要灰心，給我們方向和意見讓我們突破困難，老師的教導讓我在這兩年理成長許多。

接著，感謝聖淵學長及沛穎學姐的指導，讓我能夠快速地熟悉實驗原理、實驗儀器及理論計算，也感謝威智，在我實驗的時候與我一起討論、幫忙我，給我建議，總是陪我留到很晚，感謝助理嘉琪教我很多事，也感謝學弟御哲的陪伴及鼓勵。

另外，感謝父母親、兄長們對我的支持與愛護，才能夠成就今日的我，家人的問候，讓我有再多的困難都能度過。

最後，再一次感謝原分所幫助過我、鼓勵過我的同學、朋友以及師長們，因為有你們，在這兩年內除了精進課業、實驗儀器、實驗原理、以及文章寫作，我還學會很多處事方法以及做事態度，在未來的路上，我會更加勇敢、堅強，謝謝你們。

## 中文摘要

我們應用高解析度共振雙光子游離與質量解析臨界游離光譜術來記錄 4-氯苯乙烯的第一電子激發態暨離子態光譜，精準地量測電子躍遷能( $E_1$ )和游離能(IE)，以及這個分子的活化振動，用以討論分子特性。

由實驗測得 4-氯苯乙烯的  $E_1$  和絕熱 IE 分別為  $33977 \pm 2$  及  $67972 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，由於目前的儀器解析度極限， $^{35}\text{Cl}$  與  $^{37}\text{Cl}$  的 4-氯苯乙烯同位素異構物具有相同的  $E_1$  和絕熱 IE。由於兩倍的第一電子躍遷能( $E_1$ )稍小絕熱 IE，我們必須利用雙色共振雙光子游離技術才能測得正確的  $E_1$  和第一電子激發態光譜。

比較 4-氯苯乙烯與氯苯、苯乙烯及苯的實驗的數據，我們發現在絕熱游離能存在添加規則(additivity rule)，也意味著 4-氯苯乙烯分子內的乙烯和氯取代基之間的作用力是微弱的。此外，我們也利用從頭計算法(ab initio)及密度泛函理論計算與實驗結果對照，以利合理的解釋我們取得的實驗數據。

**關鍵詞**：4-氯苯乙烯，質量解析臨界游離光譜術，離子態光譜

## Abstract

We applied the resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization techniques to record the vibronic and cation spectra of 4-chlorostyrene to get the precise  $S_1 \leftarrow S_0$  excitation energy ( $E_1$ ), adiabatic ionization energy (IE) and vibrational frequency to investigate their molecular properties. The band origins of  $E_1$  of  $^{35}\text{Cl}$ -4-Chlorostyrene and  $^{37}\text{Cl}$ -4-chlorostyrene both appear at  $33977 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . The mass-analyzed threshold ionization (MATI) spectra give the IE of  $67972 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  for both isotopologues. Because the  $E_1$  is smaller than one half of the IE, we used the two-color resonant two-photon ionization (2C-R2PI) technique to measure the  $E_1$  and the vibronic spectrum. Comparing the  $E_1$ 's and IEs of 4-chlorostyrene, chlorobenzene, and styrene we have found an additivity rule which implies weak interactions among the Cl and vinyl substituents. We have also performed the ab initio and density functional theory calculations which help us in spectral assignment and support our experimental findings.

**Keyword : 4-chlorostyrene, mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, ionization spectroscopy**

# 目錄

謝誌.....	1
中文摘要.....	2
英文摘要.....	3
目錄.....	4
圖目錄.....	7
表目錄.....	10
第一章 緒論.....	11
1-1. 簡介.....	11
1-2. 研究目的.....	15
第二章 光譜技術.....	17
2-1. 單色共振雙光子游離技術(1C-R2PI).....	17
2-2. 雙色共振雙光子游離技術(2C-R2PI).....	19
2-3. 質量解析臨界游離光譜技術(MATI).....	21
第三章 儀器部份.....	31
3-1. 真空系統.....	31
a. 束源氣室.....	34
b. 分子與雷射作用區.....	38
c. 飛行導管.....	40

d. 離子偵測區 .....	41
3-2. 雷射系統 .....	45
a. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(Nd : YAG laser) .....	45
b. 染料雷射(Dye Laser) .....	49
3-3. 同步與訊號收集 .....	56
第四章 實驗過程.....	60
4-1. 實驗前準備 .....	60
4-2. 實驗期間 .....	63
第五章 理論計算及光譜分析 .....	73
5-1. 概論 .....	73
5-2. 基底函數組 .....	84
5-3. 同位素分子的計算 .....	90
5-4. 光譜判定 .....	91
第六章 實驗結果.....	98
6-1. 質譜 .....	98
6-2. 第一電子激發態振動光譜 .....	100
6-3. 光游離效率曲線 .....	106
6-4. 質量解析臨界游離光譜 .....	108
第七章 結果討論.....	111

7-1. 電子躍遷能量及游離能 .....	111
7-2. 分子構型與分子振動 .....	119
第八章 結論 .....	125
第九章 參考文獻 .....	127



## 圖目錄

圖一、4-氯苯乙烯結構圖 .....	16
圖二、1C-R2PI 游離機制示意圖 .....	18
圖三、2C-R2PI 游離機制示意圖 .....	20
圖四、2C-R2PI 測量游離能 .....	20
圖五、質量解析臨界游離光譜法作用機制示意圖 .....	22
圖六、MATI 光譜技術實驗操作程式示意圖.....	23
圖七、雷德堡態分子軌道示意圖 .....	25
圖八、雷德堡序列.....	27
圖九、遲滯電場造成游離能下降 .....	29
圖十、高主量子數雷德堡態和零動能態示意圖 .....	30
圖十一、實驗裝置示意圖 .....	33
圖十二、飛行時間質譜儀內部構造圖 .....	33
圖十三、脈衝閥剖面結構 .....	36
圖十四、MCP 剖面結構.....	44
圖十五、Spectra-Physics LAB-150 染料雷射結構圖 .....	46
圖十六、鈷梨子( $\text{Nd}^{3+}$ )能階圖 .....	48
圖十七、Lambda Physik Scanmate UV 染料雷射內部光路圖 .....	52
圖十八、雷射一(Laser 1)外部光路行進路線圖 .....	53



圖十九、雷射二(Laser 2)外部光路行進路線圖 .....	53
圖二十、R590 染料分子結構及示意圖 .....	54
圖二十一、R610 染料分子結構及示意圖 .....	55
圖二十二、延遲/脈衝產生器 DG-535 之 G1、G2 與實驗儀器連接 .....	58
圖二十三、DG-535 延遲時間示意圖 .....	59
圖二十四、4-氯苯乙烯分子之吸收能量推測流程圖 .....	62
圖二十五、4-氯乙烯的 1C-R2PI 實驗記錄 .....	65
圖二十六、質譜轉光譜示意圖 .....	66
圖二十七、4-氯乙烯的 2C-R2PI 實驗記錄 .....	68
圖二十八、4-氯乙烯的 PIE curve 實驗記錄 .....	69
圖二十九、4-氯苯乙烯的 2C-R2PI 實驗記錄 .....	71
圖三十、4-氯苯乙烯的 MATI 實驗記錄 .....	72
圖三十一、4-氯苯乙烯各個原子標號順序 .....	74
圖三十二、位能曲面圖 .....	76
圖三十三、四項參數 .....	76
圖三十四、計算分子零點能 .....	77
圖三十五、利用數個 GTO 函數模擬 STO 函數示意圖 .....	85
圖三十六、同位素的計算 .....	90
圖三十七、4-氯苯乙烯 $1^1_0$ 的振動模式 .....	92

圖三十八、苯環的三十種分子振動模式 .....	94
圖三十九、取代基分別為一輕一重且為對位的苯環分子各振動頻率的範圍.....	95
圖四十、(a) 1bin = 40 ns, (b) 1bin = 5 ns, 4-氯苯乙烯在第一道雷射波長 294.32 nm 及第二道雷射波長 293.91 nm 得到的質譜 .....	99
圖四十一、4-氯苯乙烯藉由單色共振雙光子游離法所得的振動光譜圖 .....	102
圖四十二、4-氯苯乙烯藉由雙色共振雙光子游離法所得的振動光譜圖 .....	103
圖四十三、4-氯苯乙烯於第一電子激發態振動模式，白點為碳、紅點為氯、藍點為氫、黑點為位移位置 .....	105
圖四十四、4-氯苯乙烯的光游離效率曲線 .....	107
圖四十五、4-氯苯乙烯的質量解析臨界游離光譜圖，以 $S_10_0$ ( $33\ 977\ \text{cm}^{-1}$ )為中間態.....	110
圖四十六、4-氯苯乙烯(a)1C-R2PI (b)2C-P2PI.....	117
圖四十七、4-氯苯乙烯 1C-R2PI 實驗能階示意圖.....	118
圖四十八、以 B3LYP 方法預測 4-氯苯乙烯的電子雲分佈示意圖.	122

## 表目錄

表一、理論計算方法 .....	78
表二、4-氯苯乙烯在 S0、S1、及 D0 的振動頻率、理論計算 B3LYP/6-311++G(d,p)、光譜判定及運動模式描述 .....	96
表三、 <sup>35</sup> Cl 及 <sup>37</sup> Cl-4-氯苯乙烯的振動光譜中所觀察到的譜峰頻率 <sup>a</sup> 、理論計算數值 <sup>b</sup> 、光譜指派及運動模式概述 <sup>c</sup> .....	104
表四、4-氯苯乙烯實驗測量值 E <sub>1</sub> 及 IE 與不同計算方法結果比較	112
表五、4-氯苯乙烯及其他相關分子的第一電子激發態躍遷能量(E <sub>1</sub> )、 游離能(IE)和相對於苯的能量位移 .....	115
表六、4-氯苯乙烯及其他相關分子的第一電子激發態躍遷能量(E <sub>1</sub> )、 游離能(IE)和相對於苯乙烯的能量位移 .....	115
表七、理論計算(HF、B3PW91 及 B3LYP)得到 4-氯苯乙烯碳碳鍵長變 化及結節點數 .....	121

## 第一章 緒論

### 1-1. 簡介

每個分子都擁有它獨特的性質，例如：分子在不同電子能態時的結構、對稱性、運動模式、電子躍遷能量以及游離能等物理化學性質等都是獨特的。光譜學技術 (spectroscopy) 在探究分子的特性顯得格外重要，光譜就如同分子指紋一般，特別是分析樣品中含有極少量不純物時更能顯示光譜分析技術的優點，也因此常用於鑑定工作上。藉由光譜分析，每根譜線皆具有獨一無二的物理意義，例如電子躍遷能、游離能和活化振動等重要資訊。

量子化的分子能階構成分子系統能態分布，包含電子態、分子振動以及轉動模式，而光的吸收(absorption)、放射(emission)及散射(diffraction)等現象為光與物質作用(light-matter interaction)的結果，依照分子不同的結構和運動行為模式，所需要的能量範圍不同，亦指不同的行為模式所需要對應的光波波長範圍也不同，例如：分子的轉動對應到微波光區、分子的振動落在紅外光區以及電子的躍遷對應到可見光、紫外光、真空紫外光(vacuum UV)區，而外層電子的游離屬於短波長的真空紫外光(vacuum UV)區。

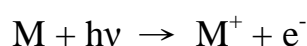
早期的光譜技術如紅外線吸收(Infrared absorption, IR)、拉曼(Raman)以及擴散雷射誘導螢光(Dispersive laser-induced fluorescence,

DF)光譜法[1-3]，可用於探討分子在電子基態的振動和轉動行為；紫外光吸收(UV absorption)、激發雷射誘導螢光(excitation laser-induced fluorescence, LIF)[4-10]及共振增強多光子游離(resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI)[11]等光譜技術，則可用於分析第一電子激發態暨離子態的振動與轉動。

離子態振動及轉動行為的研究技術，1954年由Watanabe發展的  
光游離光譜術(photoionization spectroscopy, PI)[12]、1957年Seigbahn  
發展的X射線光電子光譜(X-ray photoelectron spectroscopy,  
XPS)[13-14]及1962年Turner發展的光電子光譜術(photoelectron  
spectroscopy, PES)[15]為早期的離子態光譜技術。

對於分析離子的振動及轉動能階來說，受限於解析度早期的光譜  
技術較難得到這些訊息，例如：光電子光譜術(photoelectron  
spectroscopy, PES)的光源是利用氦燈提供固定波長的紫外光區線光  
源，常見的HeI燈提供波長58.4nm (21.20 eV)及HeII燈提供波長  
30.40nm (40.8 eV)。但大部分苯衍生物的游離能為6-9 eV，此時光源  
提供的能量過多，且過多的能量會分配至電子動能( $E_k^{\text{Electron}}$ )、離子動  
能( $E_k^{\text{Ion}}$ )及離子內能( $E_i^{\text{Ion}}$ )。

能量關係式：



$$E_{\text{excess}} = E_{\text{nhv}} - E_i = E_k^{\text{ion}} + E_i^{\text{ion}} + E_k^{\text{electron}}$$

因電子質量遠小於離子質量，導致電子動能遠大於離子動能

$$E_k^{\text{electron}} \gg E_k^{\text{ion}}$$

因此多餘能量可以下式描述：

$$E_{\text{excess}} = E_i^{\text{ion}} + E_k^{\text{electron}} \text{ (忽略離子動能 } E_k^{\text{ion}})$$

光電子光譜技術應用量測電子動能推算游離能，當多餘能量太大時，由於光電子光譜術很難得到離子內能的訊息，以至於早期的光電子光譜術的能量難優於 0.1 eV(約 800  $\text{cm}^{-1}$ )，僅能得到粗略的振動能階。

後期，因愛因斯坦在 1930 年提出的受激輻射及介質存在的居量反轉狀態，因此雷射開始被許多科學家研究而蓬勃發展，光譜技術也因此揭開另一個新的研究領域，臨界光電子光譜術(Threshold Photoelectron Spectroscopy, TPES)[16]及臨界光游離光譜術(Threshold Photoionization Spectroscopy, TPIS)[17]此兩種新的技術利用連續可調式高解析游離光源減少多餘的動能，亦即當分子得到足夠的能量時，放出的電子和離子動能趨近於零，解析度雖提高至 0.01 eV(約 80  $\text{cm}^{-1}$ )，仍無法得到離子的轉動態能階訊息。

1984 年，Schlag 及 Müller-Dethlefs 的研究團隊發展出新的零動能光電子光譜術(Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy,



ZEKE)[18-20]。原理為利用雷射光將分子由基態激發至低於游離能數個波數之雷德堡態，在此狀態的分子雖仍為中性，但其電子受核束縛力相當微弱，此時施加一脈衝電場將雷德堡態的分子游離，以此種方式電子與離子幾乎是零動能(zero kinetic energy)。其解析度達到約  $5\text{ cm}^{-1}$ ，可提供精確的游離能以及離子態振動光譜。但如果分析的樣品並不是純物質，其中可能參雜少量不同結構物質時，因 ZEKE 技術偵測零動能電子，不具有質量資訊，所以在研究混合物、同位素、分子團簇及錯合物上受到很多限制。

近期，1991 年，Johnson 所帶領的實驗團隊發展出質量解析臨界游離光譜術(Mass analyzed threshold ionization, MATI) [21]，其原理與 ZEKE 類似，MATI 技術搭配質譜與離子偵測器，分析經絕熱游離產生的零動能離子，可以提供分子質量資訊以對照光譜訊息，應用範圍較為廣泛。

本實驗室主要致力於記錄苯衍生物的第一電子激發態暨游離態振動光譜的研究，搭配理論計算分析分子複雜的運動模式，並且精確的測量第一電子躍遷能及絕熱游離能(adiabatic ionization energy, AIE)。

近期我們也向較大的金屬苯類相關衍生物著手，像是二苯鉻等三明治結構化合物(Sandwich compound) [22-23]，以上的研究成果及質

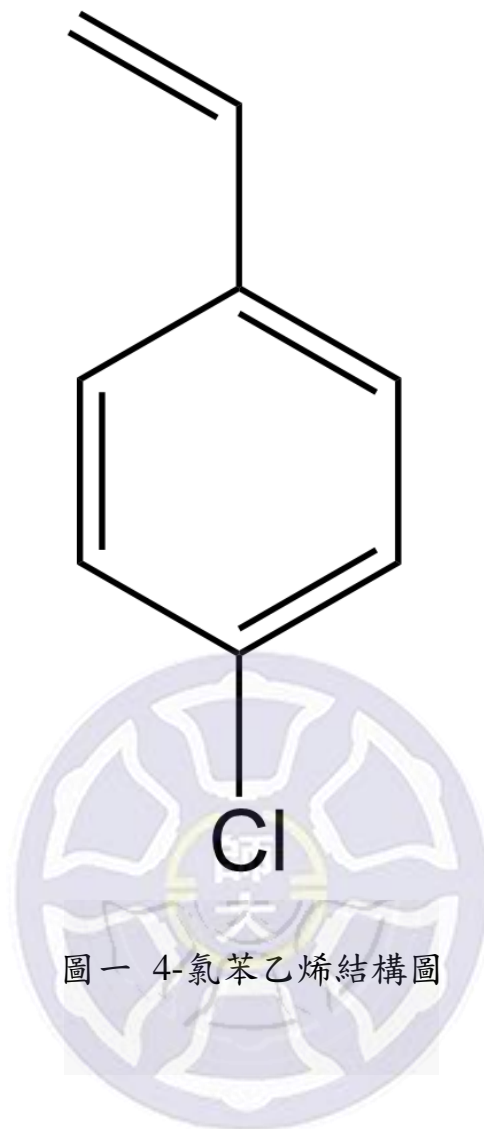
譜與光譜相關技術為目前世界上公認最準確的方法，並收錄在美國國家標準與技術局 (National Institute of Standard and Technology, NIST) 。

## 1-2. 研究目的

芳香性之烯類化合物因碳-碳雙鍵具有不飽和性，容易進行許多加成反應，像是鹵素加成、鹵化氫加成以及水加成，在有機合成上應用廣泛，且烯類的聚合反應在經濟上具有極高的意義，以致高工業價值前驅物的光譜及能量研究為相當重要的課題。

在早期較少人研究芳香性烯類化合物第一電子激發態暨離子態的振動光譜及電子躍遷能量，2003 年，我們使用質量解析臨界游離光譜術(MATI)對苯乙烯及苯乙炔之振動光譜、電子躍遷能量做詳細探討[24]。近期開始著手於芳香性烯類鹵素取代化合物，像是 2-氟苯乙烯[25]、3-氟苯乙烯[26]已由實驗室同仁研究，並且參考 4-氟苯乙烯[27]及 3-氟苯乙烯[28]光譜資訊，因此，本實驗選用了 4 號位置接上氟取代基的 4-氟苯乙烯為研究對象，結構如圖一。





圖一 4-氯苯乙烯結構圖

## 第二章 光譜技術

### 共振增強多光子游離光譜法

除了著重在質量解析臨界游離(mass-analyzed threshold ionization, MATI)光譜研究外，本實驗室還使用共振增強多光子游離(resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI) 光譜術來獲得分子的第一電子激發態振動光譜，相較於雷射誘導螢光(laser-induced fluorescence, LIF) 光譜術可用來測量具有放射螢光性質分子，但它不提供質量訊息，REMPI 偵測離子所以可提供分子的質量訊息，在研究上範圍較廣泛。大多數的苯演生物分子吸收兩個光子即游離形成離子，再經由質譜儀測量得到離子訊號。所以我們在研究苯演生物分子時常將 REMPI，簡稱 resonant two-photon ionization (R2PI)，做實驗時我們使用衰減片(neutral density filter)調整雷射強度，降低吸收三個或以上光子游離的能機率，亦可將雷射能量最佳化。

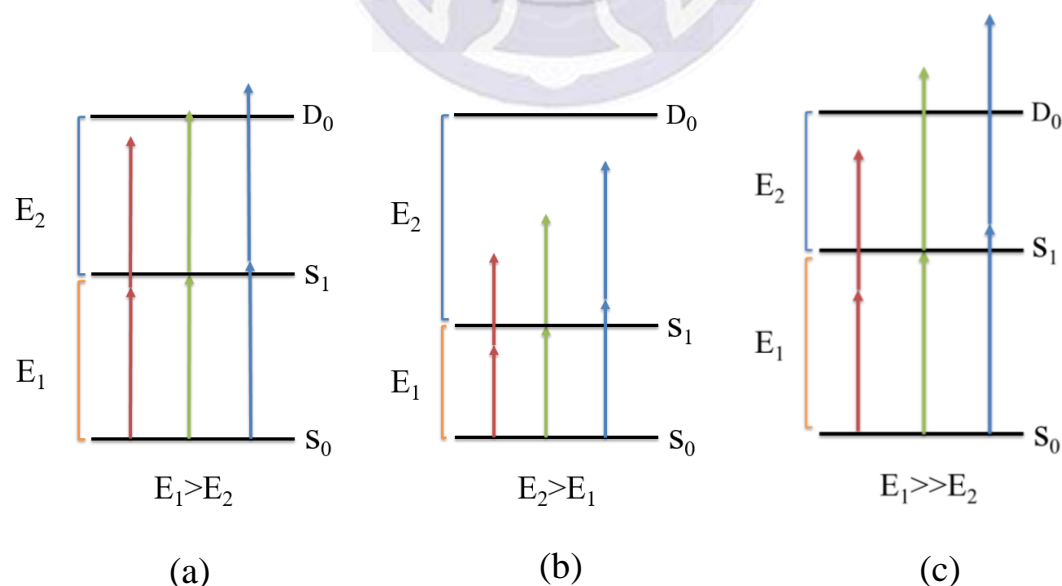
#### 2-1. 單色共振雙光子游離技術(1C-R2PI)

單色共振雙光子游離光譜法是指分子吸收兩個相同能量光子游離，可用 one-color (1C) 1+1-R2PI 表示，或簡寫 1C-R2PI 表示。原理為分子吸收第一個光子由基態激發到第一激發態，電子在第一激發態或第一激發態振動態能階上的生命期(life time)較長於非能階，因此提高了吸收第二個光子使分子游離的機率[29]。利用電腦控制改變雷射

波長對分子進行特定波段掃描，可得到分子的第一激發態振動態光譜 (vibronic spectrum) 資訊。

因只使用相同能量的兩個光子使分子游離，此技術僅適用於第一電子激發態躍遷能量( $E_1$ )大於游離能一半之分子(圖二 a.) [30-36];反之，如使用於第一激發態躍遷能量( $E_1$ )小於游離能一半的分子時 [37-41] (圖二 b.)，較長波長的波段會使能量太小導致分子無法游離，但當雷射波長掃描至較短波長，即可得到第一激發態振動態階資訊，但無法得到完整光譜資訊(如文獻中 *p*-cyanophenol, [37])。

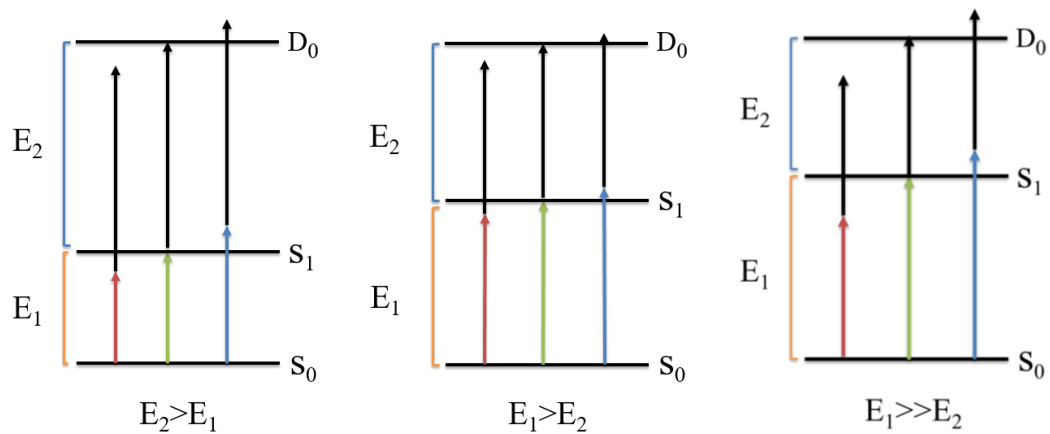
此方法如果用於第一電子激發態躍遷能量( $E_1$ )大於游離能一半太多的分子[42-45] (圖二 c.)，超過游離能過多的能量會導致解析度降低。可使用下述方法改善此技術。



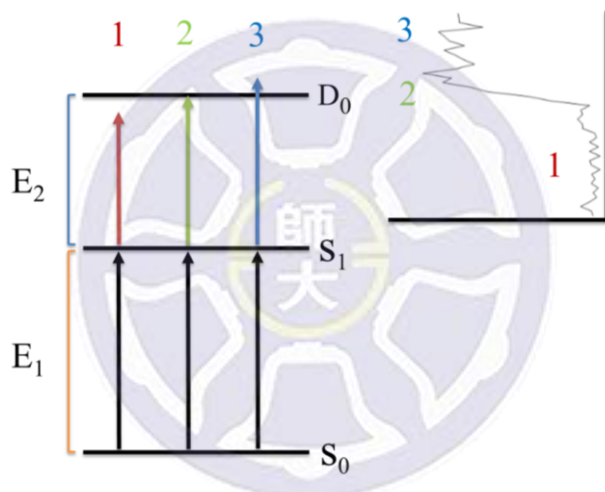
圖二 1C-R2PI 游離機制示意圖

## 2-2. 雙色共振雙光子游離技術

此技術具有兩道獨立雷射，分別使用不同波長讓分子吸收兩不同能量之光子而游離。操作方式有兩種，第一種方式為固定第二道雷射 ( $E_2$ )，固定能量必須稍微大於  $D_0 \leftarrow S_1(E_2)$  之躍遷能量(圖三)，掃描第一道雷射可得到第一激發態及震動態光譜資訊，與 1C-R2PI 相同資訊，當電子的第一激發態躍遷能 ( $E_1$ ) 比游離能一半還小時，就適用此方法，且  $S_1 \leftarrow S_0(E_1)$  比  $D_0 \leftarrow S_1(E_2)$  大很多時，如果使用 1C-R2PI 方法會導致多餘的能量太多，此時使用 two-color (2C) R2PI 可以讓多餘的能量減少，因此可提高所取得的第一激發態振動態光譜(vibronic spectrum) 光譜解析度；第二種方式為固定第一道雷射 ( $E_1$ )，並且利用衰減片降低第一道雷射強度，減少分子直接吸收單一雷射造成雙光子游離的機率，再以第二道雷射 ( $E_2$ ) 掃描使分子游離，當第二道雷射能量達到  $D_0 \leftarrow S_1(E_2)$  時，可觀察到光譜訊號像階梯狀上升，超過游離能呈現高離子訊號狀態，此曲線亦稱為光游離高效率曲線(Photoionization efficiency, PIE curve)，可得到分子游離能，如圖四所示。



圖三 2C-R2PI 游離機制示意圖

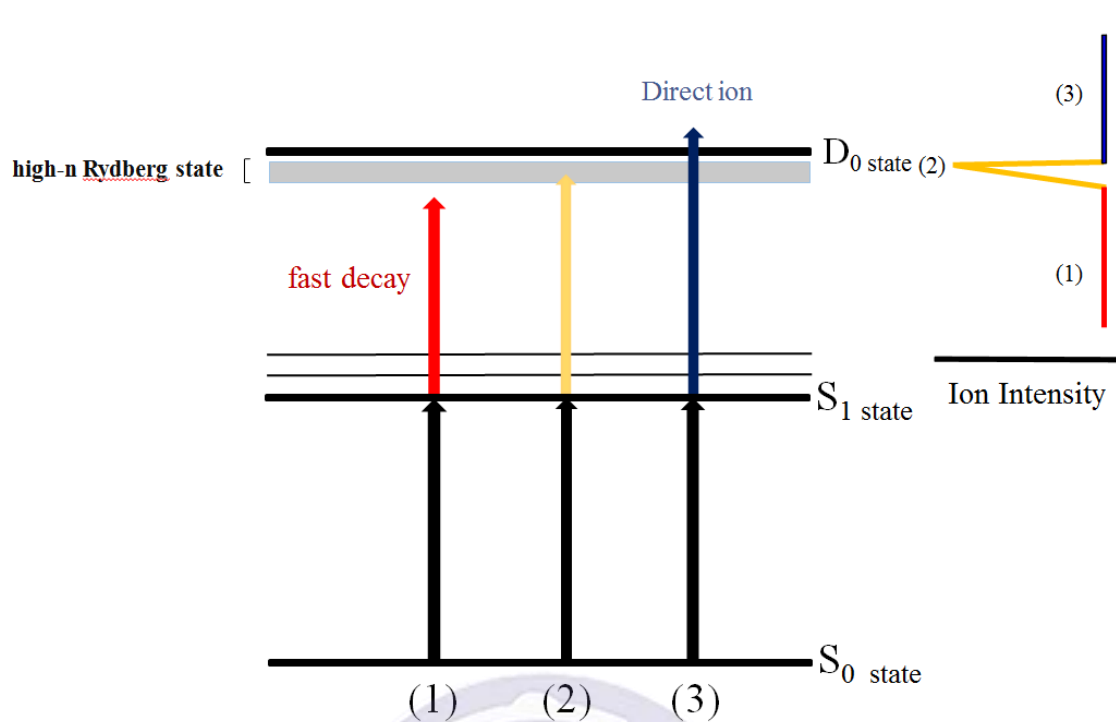


圖四 2C-R2PI 測量游離能

### 2-3. 質量解析臨界游離光譜技術

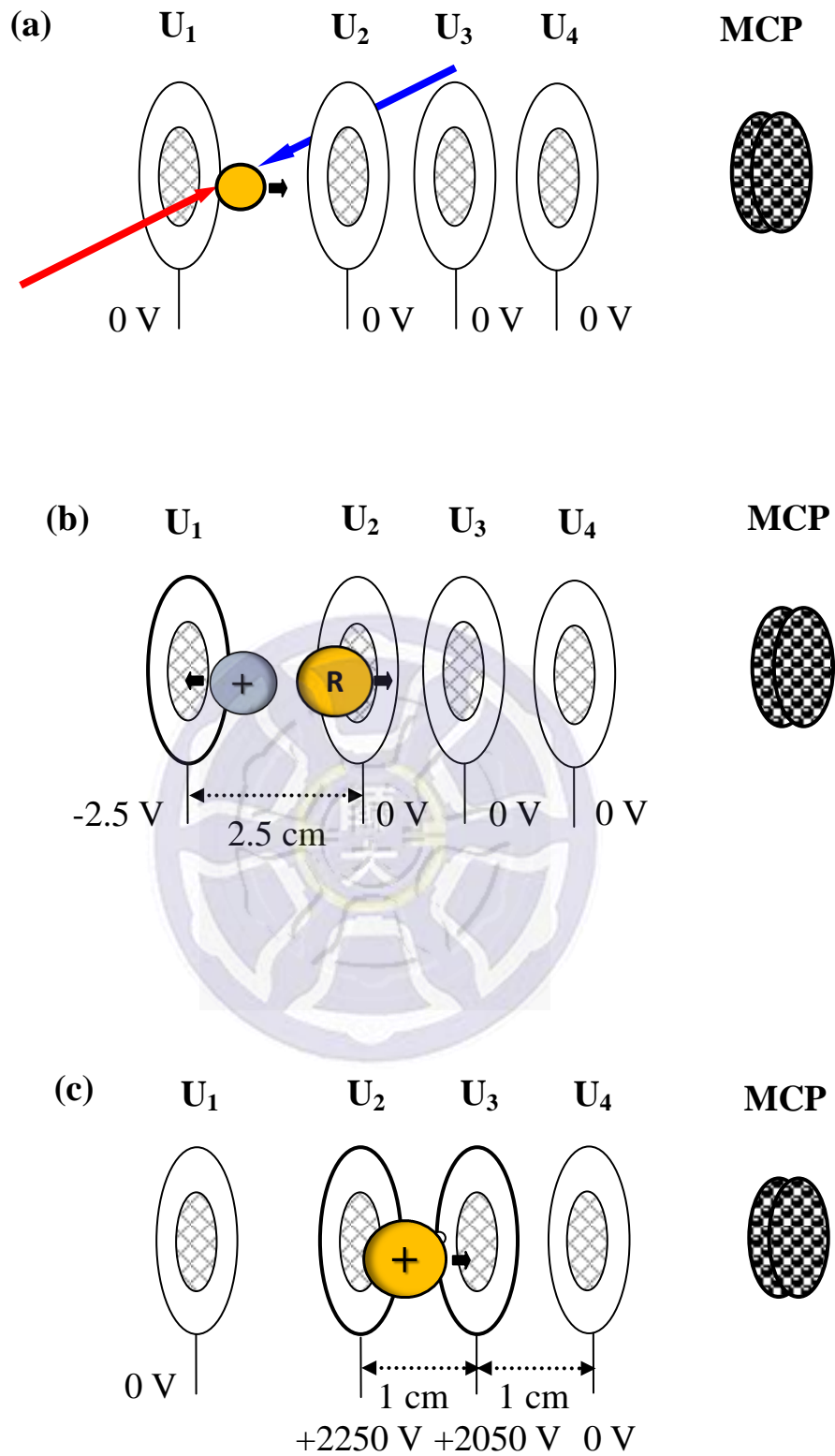
類似 2C-R2PI 方法，但略為不同，我們利用兩道雷射將分子激發至略低於游離能  $8\text{cm}^{-1}$  以內的區域，在此區域內我們稱之為中性高雷德堡態(high- $n$  Rydberg state) [46]，此狀態中性分子的電子與核作用相當弱，亦即距離核相當遠，約數千埃( $\text{\AA}$ )( $n = 100, r = 0.529 \times 10^3 \text{\AA}$ )，系統能態分佈符合雷德堡公式，以主量子數  $n$  描述即為  $n$  大於 100 的狀態，根據文獻[51]指出，電場  $F = 1/(16 n^2) \text{ a.u.} = 3.2 \times 10^8 n^{-4} \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $F = 1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}, n^4 = 3.2 \times 10^8$ )，計算得  $n = 134$ ，表示 MATI 實驗得到最高主量子數為 134，此狀態下分子呈現中性、且不具動能，其生命週期可長達數秒以上，亦可稱為零動能態(ZEKE state)。

施加一特定波長雷射雷射撞擊分子的同時產生高雷德堡態分子以及直接離子(direct ion)，接著經過雷射作用後 18 ns 施加一脈衝電場 ( $-1 \text{ V/cm}, U_1$ )將直接離子拉向離子偵測器的相反方向，使得直接離子不被偵測到，中性雷德堡態分子不受此脈衝電場影響繼續前行離子偵測器的方向，延遲  $11.8 \mu\text{s}$  後，開啟一脈衝加速電場( $+200 \text{ V/cm}, U_2-U_3$ )，以場游離方式游離高雷德堡態分子，最後飛達 MCP 離子偵測器，因此我們可以偵測得到雷德堡態分子所產生的離子訊號，過程如圖五、圖六所示。



圖五 質量解析臨界游離光譜法作用機制示意圖

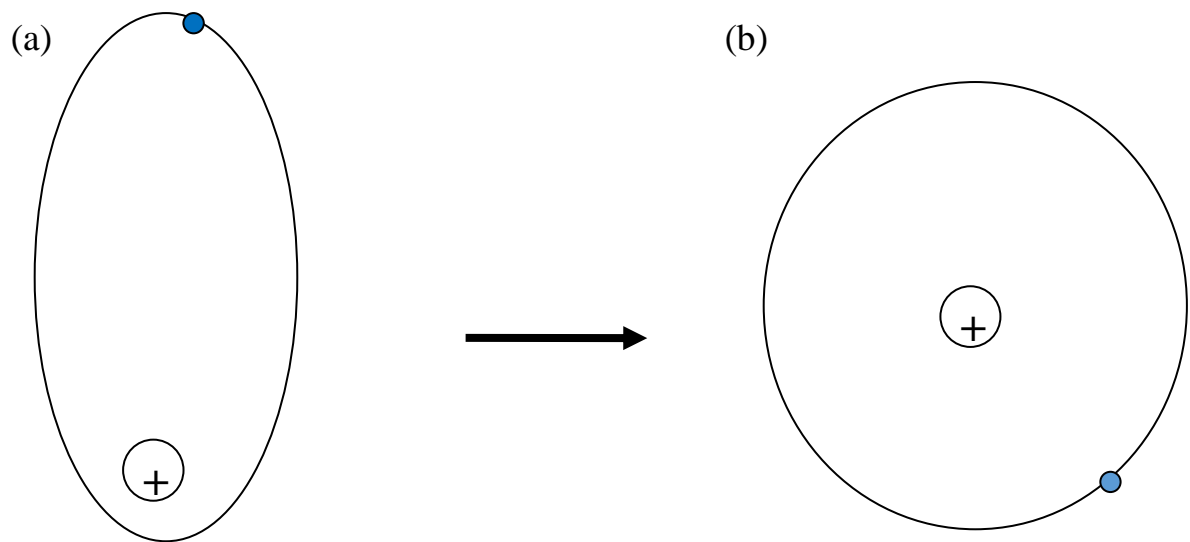




圖六 MATI 光譜技術實驗操作程式示意圖，時間由雷射作用於分子束產生高雷得堡態分子時算起：(a)  $t=0$  (b)  $t=0.018\ \mu\text{s}$  (c)  $t=11.8\ \mu\text{s}$

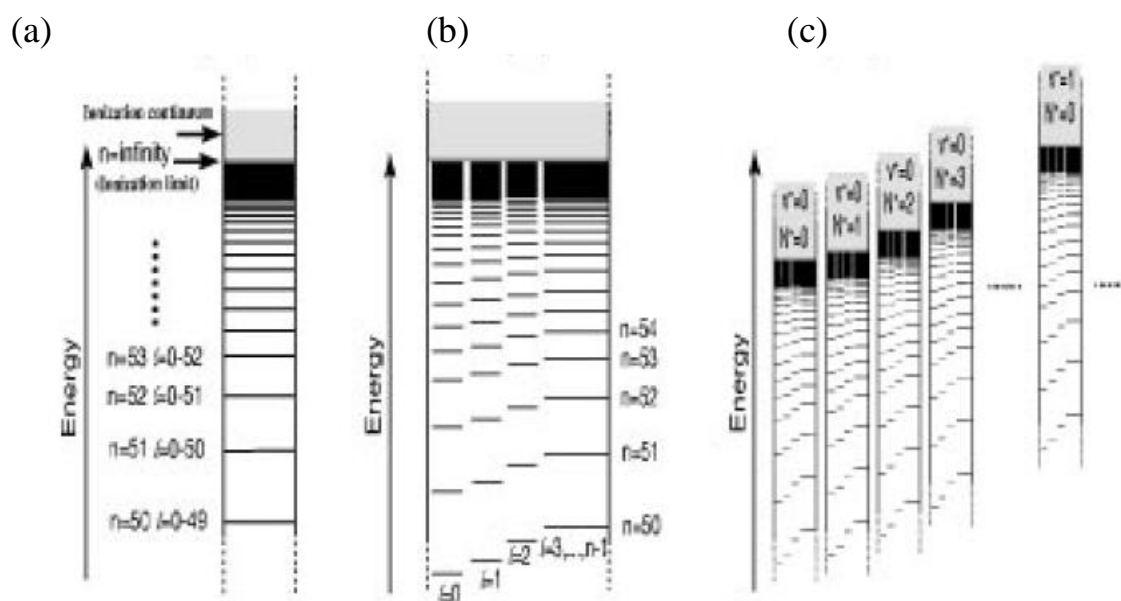


在實驗過程中，分子激發及場游離過程分子行超音速飛行，這表示雷德堡態的生命期需要達到微秒(micro second,  $\mu\text{s}$ )尺度。在雷德堡生命期可透過多通道量子虧損理論(multichannel quantum defect, MQDT)說明[47-48]，雷德堡生命期與  $n^3$  因次成正比，理論上約僅有奈秒(nano second, ns)尺度[49]，但真實的情況，在實驗中存在著迷散場 (stray field) [47]，此電場不屬於實驗外加電場，可能來自空間電荷效應(space-charge effect)以及直接游離之離子(prompt ion)產生的不均勻電場，這些原因導致系統能態混合(state-mixing)，造成高主量子數雷德堡態產生能階分裂，包括角動量子數( $l$ )以及磁量子數 ( $m_l$ ) 的能階分裂，此時處於低角動量子數(low- $l$ )和低磁量子數(low- $m_l$ )的高雷德堡態分子會快速分佈至所有可能的能態，亦包括高動量子數(high- $l$ )和高磁量子數(high- $m_l$ )的能態，伴隨電子穿隧效應(penetration effect)減弱，平均與核的距離會變遠，如圖七所示。



圖七 雷德堡態分子軌道示意圖：(a)在低角動量子數下，電子繞原子核的軌道呈現橢圓形，電子在靠近原子核時，作用力增加，生命期變短，(b)在迷散場的作用下，電子由低角動量子數至高的角動量子數，電子繞原子核的軌道變成圓形的軌道，電子與原子核之間的作用力變小，使雷德堡態分子生命期變長。

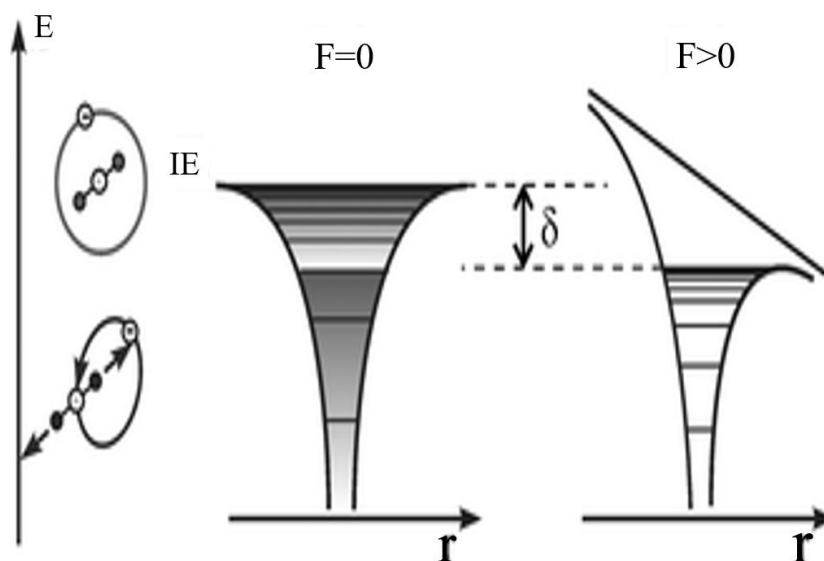
高雷德堡態分子的衰減主要是經由自游離(autoionization)或預解離(predissociation)的過程，這兩種情況發生在原子核將多餘的能量給予雷德堡態的電子，使電子逃離原子核而游離，而要產生能量交換必須電子靠近原子核時才有可能發生。根據古典力學，假如我們將雷德堡態分子簡化看成氫原子系統，隨著主量子數  $n$  的增加，其能態密度(density of states)也會隨之提高，在高  $n$  的狀態近乎連續，對每個  $n$  而言，都含有  $n^2$  個簡併(degenerate)能階；因此高  $n$  狀態的類氫原子系統不再簡併，系統遵循雷德堡公式： $E_{nlm} = -R_M / (n - \delta_l)^2$ ， $R_M$  為雷德堡常數， $\delta_l$  為量子缺陷(quantum defect)，與  $l$  相關，用來描述雷德堡系列偏離氫原子雷德堡態行為的程度，和被激發電子與核之間的交互作用有關，如圖八所示。



圖八 雷德堡序列：(a)氫原子 (b)非氫原子的雷德堡序列 (c)分子的雷德堡序列，因量子虧損與  $l$  相關，故有一系列的雷德堡序列，每一序列稱為一個通道(channel)

我們了解雷德堡態分子，並將此技術應用在實驗中，MATI 高解析度光譜最成功的原因就在雷德堡態分子的兩個特性：(1) 處於雷德堡態的分子，電子與離子核作用力弱[50]，只需施加很小的場游離即可讓電子與核分離，所以分離後的電子與離子幾乎不具動能。(2) 雷德堡生命週期很長[51]，可於微秒尺度被觀測，但因離子質量較大，利用脈衝電場游離時使離子加速所施加的外加電場(+200 V/cm)比加速電子需要的電場還要高，因此 MATI 的解析度比 ZEKE 方法略低。

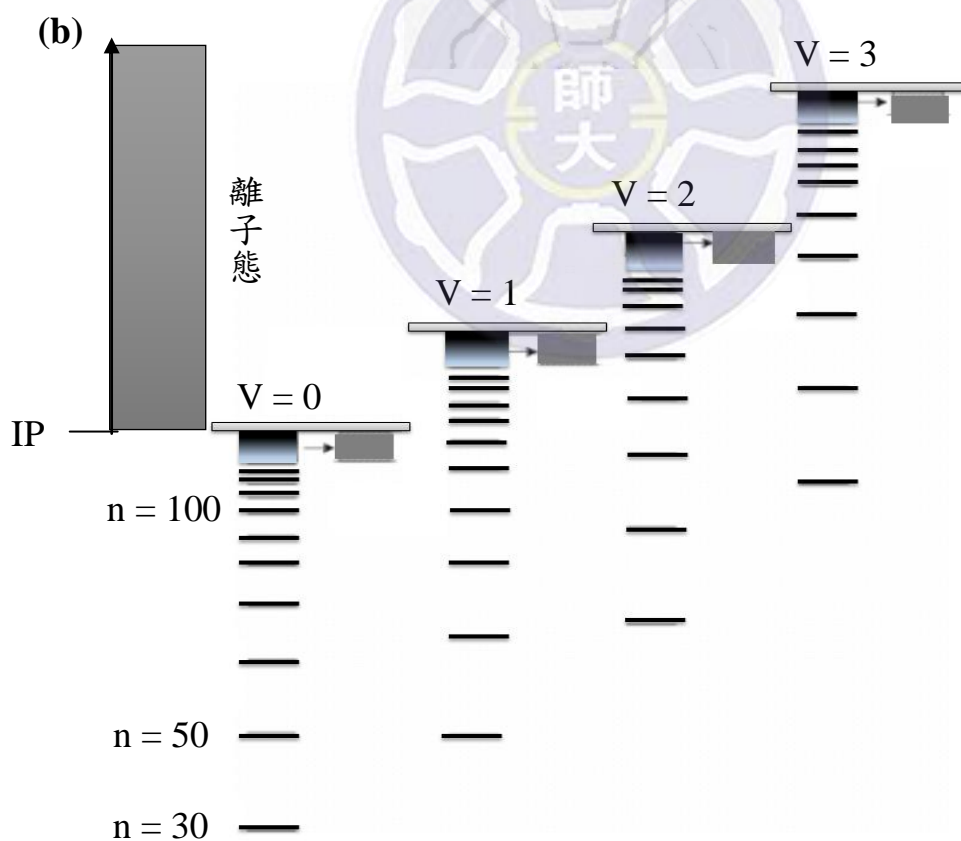
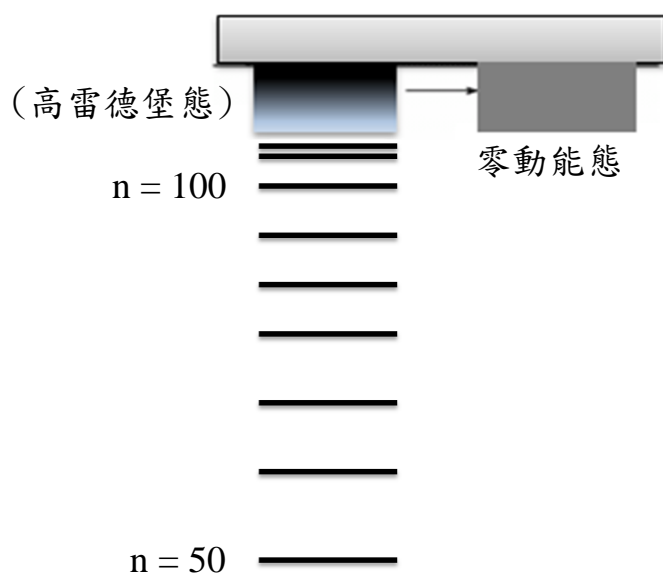
探討游離能還需考慮下列三個因素：(1) 雷射波長的效正(2) 讓雷德堡態游離所施加的遲滯電場會造成的史塔克效應(Stark effect) [51]如圖九所示，使系統游離能下降約  $AF^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ ，F 為外加的電場，A 值則要視所使用的電場來決定，由於本實驗使用的  $U_1$  電場 A 為 4 的脈衝場，電場強度 F 為 -1V/cm，所以本實驗環境下系統游離能會系下降  $4\text{cm}^{-1}$ [52]。(3) MATI 光譜所測得的信號來自於高雷德堡態分子，因此譜峰的最高點實際上是在游離能以下數個波數，因此我們在決定游離能時需選取譜峰高能量的部份，我們通常地做法是將游離能定在譜峰高度 1/3 到 1/4 的高能量處。



圖九 遲滯電場造成游離能下降

以傳統的觀念來看，高過游離能的狀態並不存在著中性分子，但事實並不如此，如圖十所示，在高於游離能的狀態，每個振動及轉動能階都有屬於自己的雷德堡態，因為此性質，MATI 以及 ZEKE 技術才可獲得離子態的振動及轉動光譜，而為何 ZEKE 技術的解析度會高於 MATI 技術是因為 ZEKE 所偵測的是電子訊號，相對於電子，MATI 技術所偵測的離子質量要大上數千至數萬倍，因此 ZEKE 所施加外加電場很小，史塔克效應也隨之下降，解析度上升。但 MATI 技術的優點在於可提供質量訊息，有利於研究同位素、團簇、以及異構物，且經過精細調整實驗條件，MATI 光譜術的絕熱游離能誤差值可控制在  $5 \text{ cm}^{-1}$  內。

(a)



圖十 高主量子數雷德堡態和零動能態示意圖。(a) 高主量子數的雷德堡態，受外場作用轉變為生命期長的零動能態。(b) 除了游離能附近，離子態的振動能階也都有零動能態的存在。



### 第三章 儀器部份

#### 3-1. 真空系統

本實驗室的儀器是使用一部自製的飛行時間質譜儀 (time-of-flight mass spectrometer, TOFMS) 搭配兩組雷射作為游離光源，整個腔體可區分為四個系統區：(a) 束源氣室 (beam source chamber)、(b) 游離區 (ionization region)、(c) 飛行導管 (flight tube) 以及 (d) 離子偵測區 (ion detection region)，圖十一為實驗裝置示意圖，圖十二為飛行時間質譜儀內部構造圖。

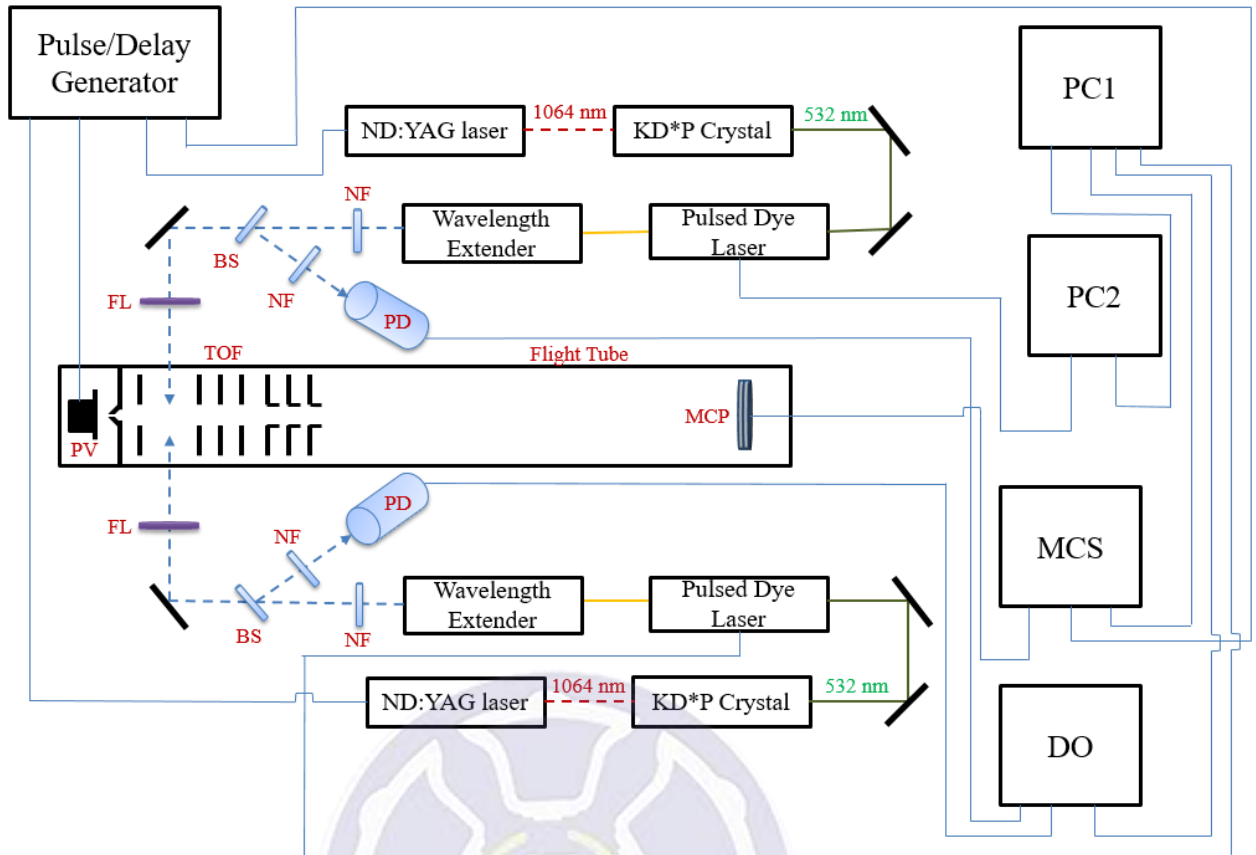
系統體積共 65 L，整個腔體皆使用不鏽鋼材質來製造，實驗必須在  $10^{-9}$  torr 的高真空環境下進行，四個區域各接一台渦輪分子幫浦 (turbomolecular pump)[53] 來將腔體抽至高真空，另外，為了在停電或緊急事件發生時能夠將氣室與幫浦隔絕，避免幫浦內的油氣回流而造成污染，因此在所有氣室與幫浦間均裝有電控式氣動閥門 (electropneumatic gate valve)，以通入 110VAC 交流電與氮氣來推動閥門關閉。

這些高真空渦輪分子幫浦都必須要在中低度真空 ( $<10^{-3}$  torr) 下才能正常作用，故無法單獨使用，故在其下均連接機械幫浦 (mechanical pump) 來作為前粗抽幫浦。抽真空時需先關閉電動式閥門，利用機械幫浦將整個腔體從一大氣壓粗抽至  $10^{-3}$  torr，再打開電動式閥門，用

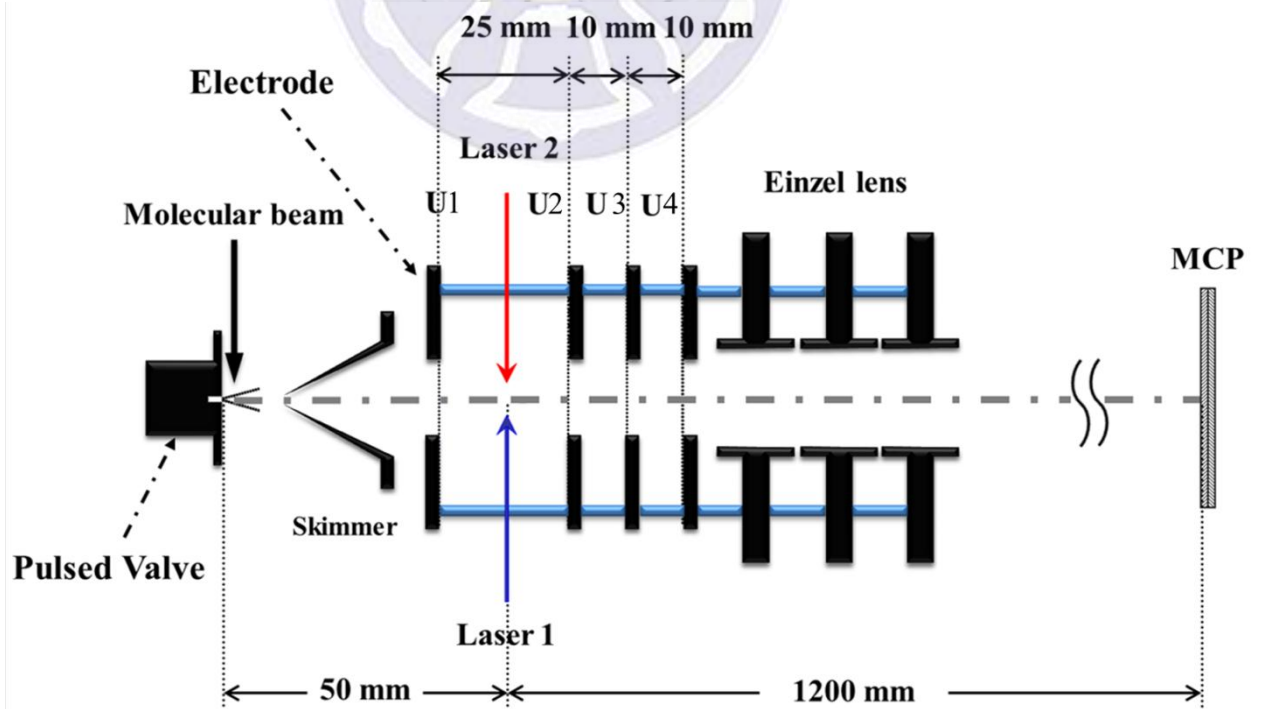


高真空渦輪分子幫浦將整個腔體細抽至  $10^{-9}$  torr。腔體的壓力的是利用離子真空計(ionization gauge) (量測範圍:  $<10^{-3}$ )及熱導式真空計(convectron gauge) (量測範圍:  $1000 \sim 10^{-3}$ )來測量；而機械幫浦和高真空渦輪分子幫浦幫浦間的壓力則是由熱導式真空計(convectron gauge)來量測。





圖十一 實驗裝置示意圖



圖十二 飛行時間質譜儀內部構造圖

### a. 束源氣室

束源氣室為產生脈衝式超音速分子流(pulsed supersonic molecular jet)的腔體，腔體體積約 20 L，由樣品槽(sample holder)、脈衝閥(pulsed valve)、圓錐狀撇取器(skimmer)、氣體導管及一組快拆門所組成。

蒸氣樣品在脈衝閥內與 1500~2000 torr 載氣(carrier gas, He)混合，可在脈衝閥開啟時推出，經由噴嘴(nozzle)進入高真空腔體，分子速度約為 1000~1500 m/s，屬於真空膨脹(free expansion)過程，且一個 pulse 約有  $10^{14}$  個分子粒子( $PV = nRT$ ,  $P = 2000$  torr,  $V = 5$  ml,  $T = 353$  K, 求出  $n$  再帶入實驗條件所得)，接著以圓錐狀撇取器取直徑 1 mm 範圍內直線前進的分子，此分子流即稱為分子束(molecular beam)。此時分子幾乎為相同速度及方向前進，故分子間幾乎不會發生碰撞。且因行自由等熵膨脹(isentropic expansion)，關係如下示：

$$T_2/T_1 = (P_2/P_1)^{[(g-1)/g]}, \quad g = C_p/C_v = 5/3$$

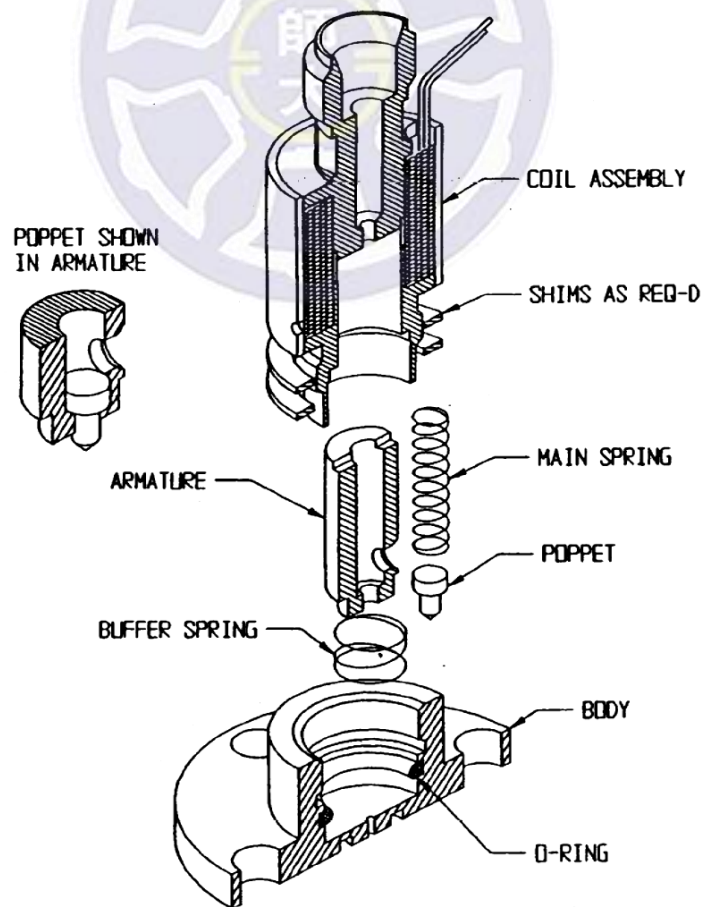
假設  $T_1 = 273$  K,  $P_1 = 760$  torr,  $P_2 = 10^{-6}$  torr 代入式中

使分子溫度接近 4K，大部分分子處於基態零震動態。

我們會在樣品槽至噴嘴之間纏繞鎳鉻加熱絲，利用鎳鉻-鎳鋁熱電偶(chromel-alumel thermocouple, K Type)來量測樣品槽溫度，並通入直流電加熱來確保樣品具有足夠蒸氣壓，而加熱則以不超過沸點為原則，亦需考慮氣體導管耐熱程度，應避免導管熔解以致氣體外洩。

4-氯苯乙烯的熔點為 $-15.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸點為 $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在常溫下為液體，蒸氣壓為 $0.673\text{ mmHg (torr)}$  在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在常溫下蒸氣壓量非常穩定，故不須要再加熱就能得到足夠的蒸氣壓。

本實驗使用的脈衝閥(General Valve Corp, Seres 9)為利用螺線型電導機械原理(solenoid mechanism)，可參考圖十三，未通電時因線圈向前推進，脈衝閥前端的白色支架(poppet)會向前抵住噴嘴，此時氣體無法噴出，但當螺線型電圈通電後會產生一個暫時的誘導磁場吸引，磁鐵後拉帶動支架離開閥口，閥門開啟後混合氣體即可透過閥口由噴嘴噴出。



圖十三 脈衝閥剖面結構

一般我們使用的脈衝閥噴嘴直徑為 0.15 mm，但在此實驗中改為 0.25 mm 直徑噴嘴，因苯乙烯(styrene)類化合物容易形成聚合物，易造成實驗過程中噴嘴阻塞。於噴嘴前方 10.5 mm 處為圓錐狀撇取器，高 20 mm，底部直徑 20 mm，頂口直徑 1 mm。腔體下方依序有電動式閥門、分子渦輪幫浦(PFEIFFER TMU 1601 P)，其抽氣速率為 1380 L/s，以及機械幫浦(PFEIFFER VACUUM\_TMU DUO 65 M)，其抽氣速率為 19.44 L/s (70m<sup>3</sup>/h)，以維持高真空狀態腔體。

實驗中分子束大小以脈衝閥門寬度和外加電壓來調控，為了將分子束與雷射光同步，我們利用數位延遲/脈衝產生器(digital delay/pulse generator, Stanford Research System, DG535)連接到控制器調控閥門開啟時間及頻率，搭配道雷射，設定開啟時間為 100  $\mu$ s，頻率為 10 Hz。

使用脈衝式分子束，分子密度(molecular number density)較擴散式分子束(effusive molecular beam)高，且飛行速度與動能分佈窄、背景雜訊低，藉由裝置麥克風與示波器連接，可觀察收音波形變化得知腔體內部分子束穩定狀況。

## b. 分子與雷射作用區

分子束與雷射光在此區作用並達到游離，此區設有飛行時間鏡組 (TOF lens) 以及聚焦鏡組 (Einzel lens)，腔體體積約 31 L，材質為不鏽鋼組成，下方依序接電動式閥門、分子渦輪幫浦 (turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-521, YP) 抽氣速率為 520 L/s 以及進行粗抽的機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-20C) 抽氣速率為 6.67 L/s。在游離區上方裝設離子偵測器 (ion gauge) 用來量測腔體內壓力，背景壓力控制在  $1 \times 10^{-9}$  torr，當分子束開啟時，腔體壓力上升至  $3.0 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8}$  torr。腔體氣室兩側各有一窗口，窗口位置在飛行時間鏡組 U1 及 U2 兩電極板中間處，兩窗口作為兩組雷射入射窗口，分子束由與兩道雷射垂直處出發，由於分子束較慢，經過一延遲時間與兩雷射交會於一點，此點即為作用中心亦稱游離中心，此位置距離噴嘴 5 cm、距離離子偵測器 120 cm。

飛行時間鏡組由四片電極組成，分別為 U1、U2、U3 及 U4，彼此間距分別為 25 mm、10 mm 及 10 mm，電極中央孔洞直徑為 13 mm，孔洞處覆蓋一層鎳金屬網 (Ni fine mesh) 使中央成為一均勻電場。在進行 1C-R2PI 與 2C-R2PI 實驗時 U1 維持 0 電位，當進行 MATI 實驗時才會開啟 U1，U1 為負電場，脈衝電壓設定 -2.5 伏特 (-1.0 V/cm)，用於將直接離子拉走，中性雷德堡態分子通過。



U2 及 U3 的電壓分別為兩組脈衝式電源供應器(BERTAN. Model 210-05R 提供直流電源再加上自行設計組裝的脈衝產生器)，電壓分別為 2250 V 及 2050 V，脈衝電場使雷德堡態分子游離，且 200 V 電位差形成一加速區。U4 保持零電位，U3-U4 間電位差(2050 V)亦為加速陽離子通往偵測區，U2-U3 及 U3-U4 形成兩階段加速質譜[54]，提高質譜解析度，實驗時可依不同分子具有不同特性，調整電極電壓以及開啟的時間與基線等參數來得到最佳聚焦。

於以上所提飛行時間鏡組後方，還裝有三片電極 U5、U6 及 U7，為了讓陽離子在飛行時能保持直線前進，作為聚焦鏡組，聚焦的好壞與圓柱的直徑 D 及兩電極的間距 g 有關，間距太大容易受到外場(external field)影響，當  $g = 0.1 D$  時效果較好[53]。其中 U5 及 U7 接地，中央電極 U6 外接高壓電源供應器(Stanford Research System, Inc. Model PS350)，前後電極為相同電位，不會造成離子能量改變的聚焦鏡組稱為 Einzel lens 或 unipotential lens[53]，又可分為加速(accelerating mode,  $V_2/V_1 > 1$ ,  $V_1$ 、 $V_2$  分別為第一片及第二片電極電壓)及減速模式(decelerating mode,  $V_2/V_1 < 1$ )，減速模式會造成分子束擴張，所以本實驗室採用加速模式。飛行時間鏡組與聚焦鏡組以陶瓷棒(ceramic rod)平行串接，飛行時間鏡組及聚焦鏡組即為此區核心。

### c. 飛行導管

此區屬於零場區域，離子經電場加速、聚焦後來到完全沒有任何電場作用的飛行導管，目的是使帶有相同動能而具有不同質量的離子飛行到此區域經一公尺距離後到達偵測器的時間不同，可由飛行時間來推測離子質量，即為飛行時間質譜儀。此區域背景壓力也維持在  $5 \times 10^{-9}$  torr 以下。腔體之下依序接電動式閥門、分子渦輪幫浦 (turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-261, YP) 抽氣速率 210 L/s 及粗抽機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-20M) 抽氣速率 6.67 L/s。





#### d. 離子偵測區

於飛行時間質譜儀的末端放置離子偵測器，用於偵測實驗所產生的離子訊號，本實驗室的離子偵測器是由一組二片的微通道片(microchannel plate, MCP)來進行放大與偵測離子訊號，MCP 的結構如圖十四所示。第一片微通道片電壓設定為-2200 V，第二片設定在-200 V，這種 MCP 在二千伏特的電壓差時效率最高，每片 MCP 的直徑為 32 mm (作用直徑 27mm)，厚度 0.46 mm，約有  $2 \times 10^5$  個通道，每個通道的孔洞直徑為  $12 \mu\text{m}$ ，每個通道與微通道片面呈 12 度之斜角，通道的作用相當於一個電子倍增管(electron multiplier)，當離子進入通道撞擊管壁後產生電子，電子又因電位差加速在通道內撞擊產生更多二次電子，最後本實驗室的 MCP 增益值約  $4 \times 10^7$  倍，底部金屬片承接此大量電子後，產生電流，電流經轉換後，輸送至訊號收集儀器上，產生實驗的質譜訊號。

一般 MCP 可分為一片式(Single MCP)、兩片式(Chevron MCP)，及三片式(Z-stack MCP)三種種類，一片式的 MCP 增益值約  $10^4$ ，兩片式的 MCP 增益值約  $10^7$ ，而三片式的增益值約  $10^{10}$ ，對於此三個種類的選擇，單片式 MCP 的增益值太小，將導致質量訊號微弱，轉換成光譜時光譜訊號不明顯；三片式 MCP 的增益值太大，超出本實驗室訊號收集器的負荷量(本實驗室的質量訊號收集器輸入限制為  $\pm 300$

mv)，因此選擇最適合本實驗的種類為兩片式的 MCP。MCP 的敏感度極高故存在的環境需處於高真空下，否則會造成過量氣體堆積，MCP 上的通道會被空氣中的雜質所阻塞而影響效率，因此我們必須保持偵測區的高真空度至少低於  $10^{-7}$  torr。在真空狀態下，本實驗室 MCP 電壓的提升方法為每五分鐘加-100 V，當兩片 MCP 的電壓至-200 V 後，則每五分鐘加-500 V 將其中一片電壓提升至-2200 V，若 MCP 曾曝露於大氣下，加電壓時就必須以每三十分鐘加-100 V 的速度將 MCP 提升至-2200 V，非常耗時，因此本實驗室在飛行導管與離子偵測區之間加裝手動閥門，避免在開腔更換樣品、緊急事件發生或突然停電時 MCP 直接曝露在大氣中，導致 MCP 功能喪失。

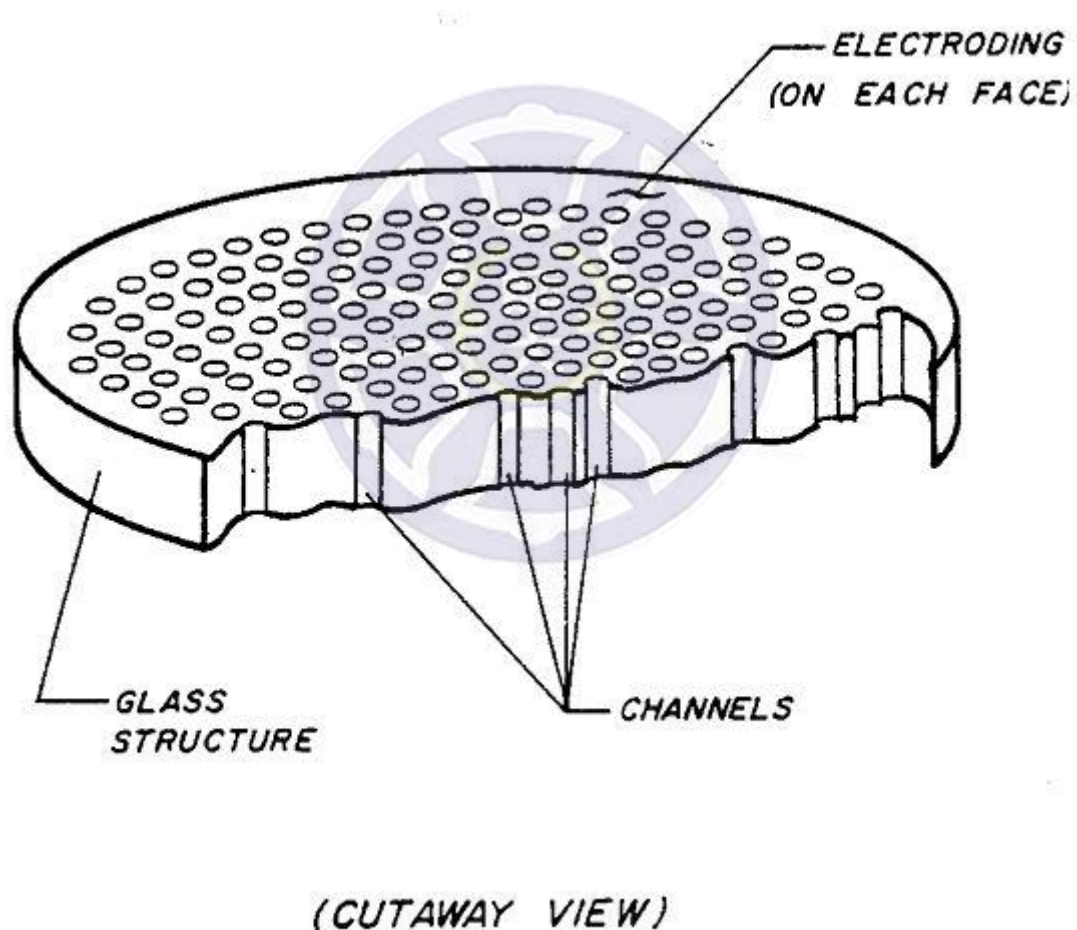
本實驗室收集離子訊號之儀器為多通道訊號積分器 MCS(multi-channel scaler, MCS, Stanford Research Systems, SR430)，MCS 訊號收集視窗上 X 軸代表通道時間，的基本單位稱為 bin，可調整 bin 的寬度為 5 ns、40 ns . . . 等，bin 寬度越小，質量解析度約高，通道以 K(即 1000 的簡寫)為單位，1K=1024 bin，在實驗上通常設定為 40 ns，若設定 bin 為 40 ns，記錄訊號一次長度為 1 K，則時間窗的範圍即為  $40 \text{ ns} \times 1\text{K} \times 1024 \text{ bins} = 41 \text{ s}$ 。具不同質量的離子飛行時間在 41 s 內皆可被記錄下來，但若像此次實驗 4-氯苯乙烯，在 MCS 上顯示時間為 33.35 ( $^{35}\text{Cl}$ )及 33.51 ( $^{37}\text{Cl}$ )，研究對象為同位素分

子，為了增加質譜解析度設定成 5 ns，設定 MCS 顯示範圍，調整選取範圍在 33 至 35 s，bin 的大小決定了我們觀測到的飛行時間寬度，因此設定值會隨著研究的分子質量的不同而有所差異。除此之外，外在因素所造成的干擾可調整 MCS 的 offset 以移除這些干擾。

收集器 Y 軸的單位為單位讀數(counts)，通常我們使用 MCS 收集時將訊號驅動電壓設定在 -10 mV，電壓大於 -10 mV 才可被記述用來區別雜訊與離子訊號，在增益值為  $4 \times 10^7$  的情況下，雷射及脈衝閥開啟頻率為 10Hz ( $1/10=0.1$  s/Hz)，傳輸電阻為 50Ω，透過歐姆定律： $V=IR=Q/t \times R$ ， $10 \text{ mV} \times 10^{-3} = (N \times 4 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-19} / 0.1) \times 50$  經過換算得到  $N=3 \times 10^6$  ions/s，一個讀數即為  $3 \times 10^6$  個離子。

實驗中我們可設定每次掃描的質量訊號累加數，通常設定為 300 次，雷射及脈衝閥的頻率皆為 10 Hz，每一個波長收集質量訊號的時間為  $300 \times 0.1$  秒 = 30 秒，而我們設定雷射間格波長變化 0.04 nm，因此當我們設定取樣數為 300 時，掃描 19.96 nm 光譜所需的時間約為 250 分鐘，雖然收集次數越多可以降低雷射強度波動所造成的影響，光譜訊雜比也會上升，但須付出較多的時間。

本區域腔體之下依序接電動式閥門、分子渦輪幫浦 (turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-261, YP)抽氣速率 210 L/s 及粗抽機械幫浦(PFEIFFER VACUUM DUO-10)抽氣速率 2.78 L/s，並且裝有離子真空計(ion gauge)來量測壓力，背景壓力為  $5 \times 10^{-9}$  torr 維持高真空避免氣體吸附，渦輪幫浦及機械幫浦間的壓力維持在  $10^{-3}$  torr，由熱導式真空計(convectron gauge)偵測。



圖十四 MCP 剖面結構

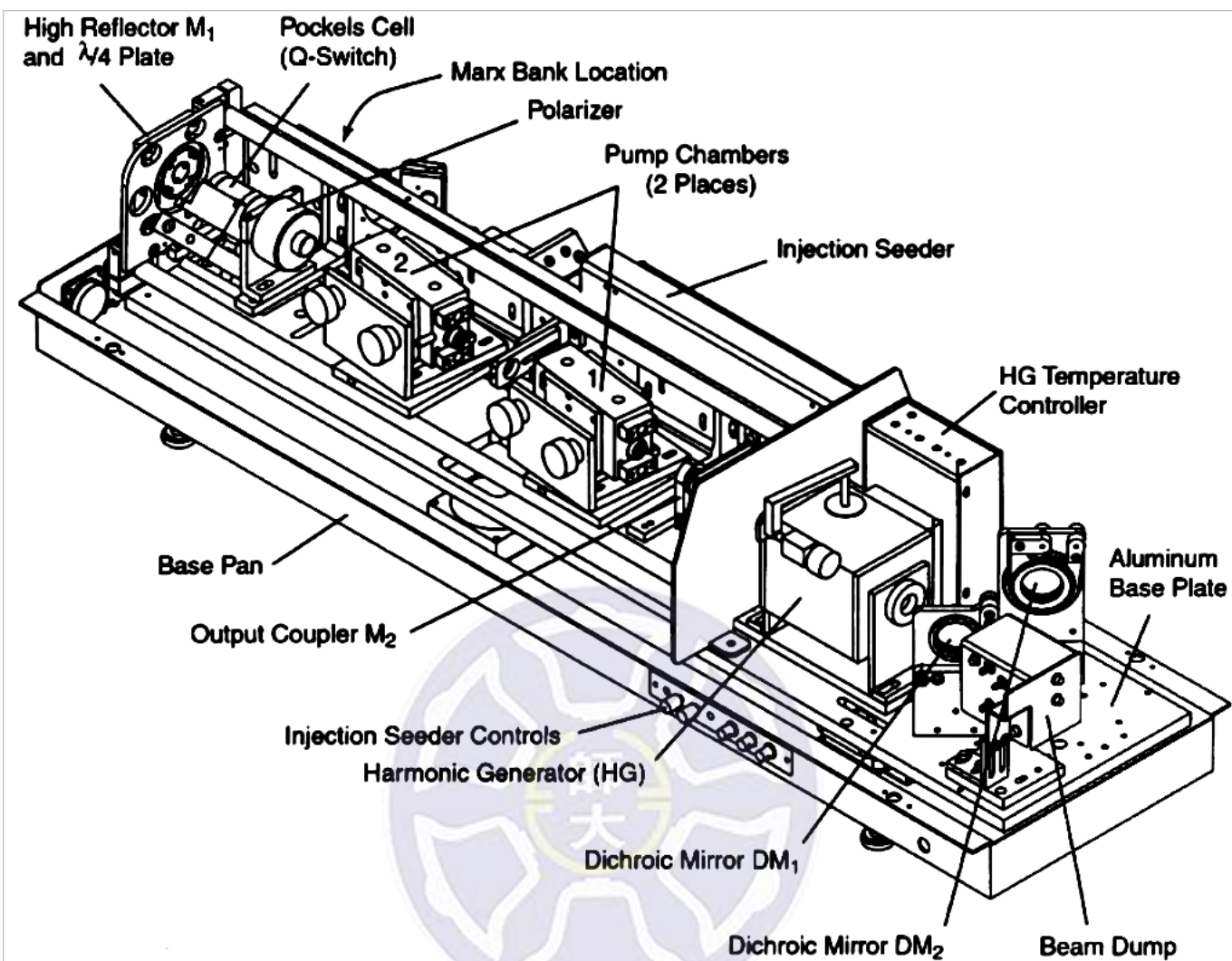
### 3-2. 雷射系統

本實驗室使用固態鈷釷鋁石榴石雷射(Nd:YAG laser)作為染料雷射(dye laser)的激發雷射(pump laser)，實驗時需利用染料雷射提供可調波長的雷射光源，獲得不同能力之振動能階，加上倍頻器後可產生實驗所需的紫外光雷射，整套雷射系統可簡略分為以下兩個部份: a. Nd:YAG laser 及 b. dye laser，並分別針對這兩部分說明。

a. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(neodymium-doped yttrium aluminum garnet, Nd:YAG laser [55])

為了能提供兩不同波長雷射，本實驗室配有兩套雷射系統，所使用的兩台 Nd:YAG laser，型號分別為 Spectra-Physics Lab-150 與 Spectra-Physics Lab-190，兩台雷射構造大致相同，脈衝頻率皆為 10 Hz，但 LAB-190 的輸出功率較高，最大功率 LAB-150 的脈衝能量 689 mJ/pulse 波長：1064 nm、倍頻波長：532 nm 脈衝能量 393 mJ/pulse 以及三倍頻波長：355 nm 脈衝能量 220 mJ/pulse；LAB-190 的脈衝能量 1120 mJ/pulse 波長：1064 nm、倍頻波長：532 nm 脈衝能量 535 mJ/pulse 以及三倍頻波長：355 nm 脈衝能量 330 mJ/pulse，LAB-150 的結構圖如圖十五所示。





圖十五 Spectra-Physics LAB-150 結構圖

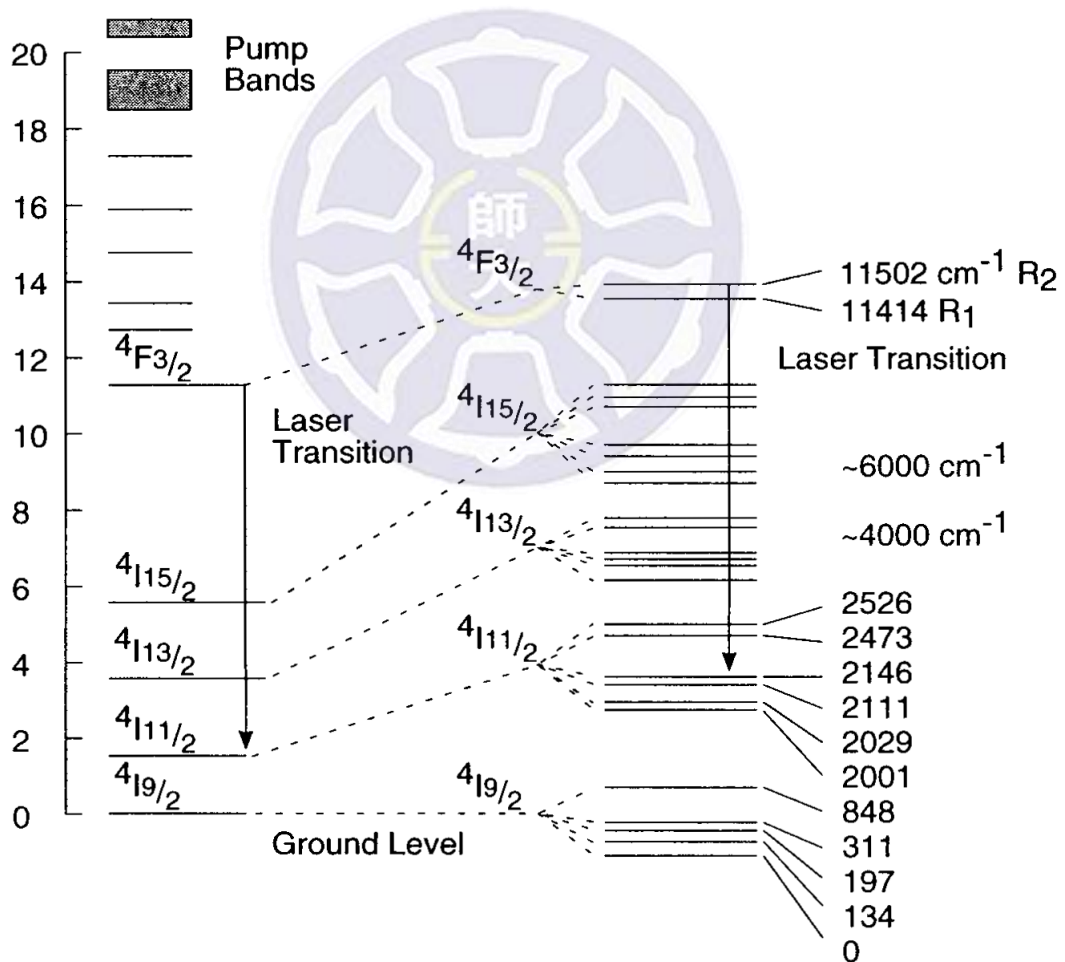
Nd:YAG laser 可提供高強度單一波長激發光源，其利用氙(Xe)燈通電放光激發石榴石棒上的鈷( $\text{Nd}^{3+}$ )離子，此時鈷離子電子躍遷至  $F_{3/2}$  能階，如圖十六所示。在此能階電子生命期較長(230s)，可達到居量反轉(population inversion)，經由誘發放射(stimulated emission)產生波長 1064 nm 的紅外光雷射，再以電光品質調制(Q-Switch)，雷射，使雷射的輸出功率能夠達到最好(本次實驗在 Xe 燈啟動後經過 210  $\mu\text{s}$  的延遲時間後 Q-Switch 讓雷射由共振腔中釋放出來)。波長 1064 nm 的紅外光雷射經倍頻器(harmonic generator, HG)中的倍頻晶體(potassium dideuterium phosphate, KD\*P)倍頻。

Q-switch 裝有兩組反射鏡組(high reflector,  $M_1$  &  $M_2$ )， $M_1$  為全反射鏡， $M_2$  只讓部分光通過，其餘光全部反射，由鈷( $\text{Nd}^{3+}$ )離子放出的光會被 Q-switch 限制住，避免誘導放射，待系統累積足夠能量達到居量反轉最高時，觸發 Q-switch，此時通過 Q-switch 的光得以釋放，再經誘導放射產生高能量、同相位以及同方向的雷射光，此脈衝雷射時間寬度小於 10 ns，且強度高達數十個 MW。

由 Nd:YAG laser 放出 1064 nm 的紅外光，接著以實驗所需染料雷射的波長範圍來決定應使用何種倍頻晶體(potassium dideuterium phosphate, KD\*P)，選擇二倍頻或三倍頻的 Nd:YAG laser 來激發染料雷射，通常染料雷射未倍頻前的波長在 540 nm 以上，以二倍頻(532



nm)的 Nd:YAG laser 去激發,540 nm 以下則以三倍頻(355 nm)的 Nd:YAG laser 去激發。但倍頻後的雷射亦同時存在著基頻與倍頻的雷射光源,因此在雷射進入染料雷射前,會使用二片分光鏡(dichroic mirror, DM)來進行分光,基頻光會被 beam dump 吸收,得到所需要倍頻的雷射光,但必須注意不同倍頻應使用不同的分光鏡,實驗過程中才不會產生不必要的干擾,而本實驗兩組雷射皆使用二倍頻晶體 Nd:YAG laser 作為染料雷射前激發光源。



圖十六 鈷梨子(Nd<sup>3+</sup>)能階圖

## b. 染料雷射(Dye Laser)

本實驗室所使用的兩組染料雷射為 Lambda Physik Scanmate UV[56]，由激發光源(Nd:YAG laser)經過倍頻晶體，將染料雷射激發至電子激發態後放光，再將此光頻轉為二倍頻後為實驗所用，我們常使用的染料雷射出光範圍介於 380 與 960 nm 之間，對於實驗操作上，波段 820 nm 以上為紅外光，此為不可見光，在波長的校正上困難；短波長區亦為不可見光，但我們可利用紫外螢光紙卡調整光路至最佳化。

染料雷射主要分為四個系統，由染料循環系統、振盪器(oscillator)、放大器(amplifier)及二倍頻系統(second harmonic generation, SHG)四個部分構成。染料循環系統有二組，分別為循環使用，讓兩組染料貯存器瓶(dye reservoir)的染料可透過染料槽(dye cell)平均受到光激發，不至於部分染料接受能量過大而受損。二組循環系統分別由直流馬達、循環管路、染料槽(dye cell) 和染料貯存器(dye reservoir) 所構成。染料貯存器有兩種，分別貯存 800 mL 及 200 mL 的染料，800 mL 的染料溶液供放大器使用，200 mL 的溶液則是供振盪器使用。

當染料溶液經染料槽中循環，接著雷射光源被引入，約有 10 % 的激發光源以分光鏡分出來激發振盪器中的染料分子，其餘的激發光源在約 3 ns 的延遲後激發放大器中的染料分子。光源在振盪器中的光

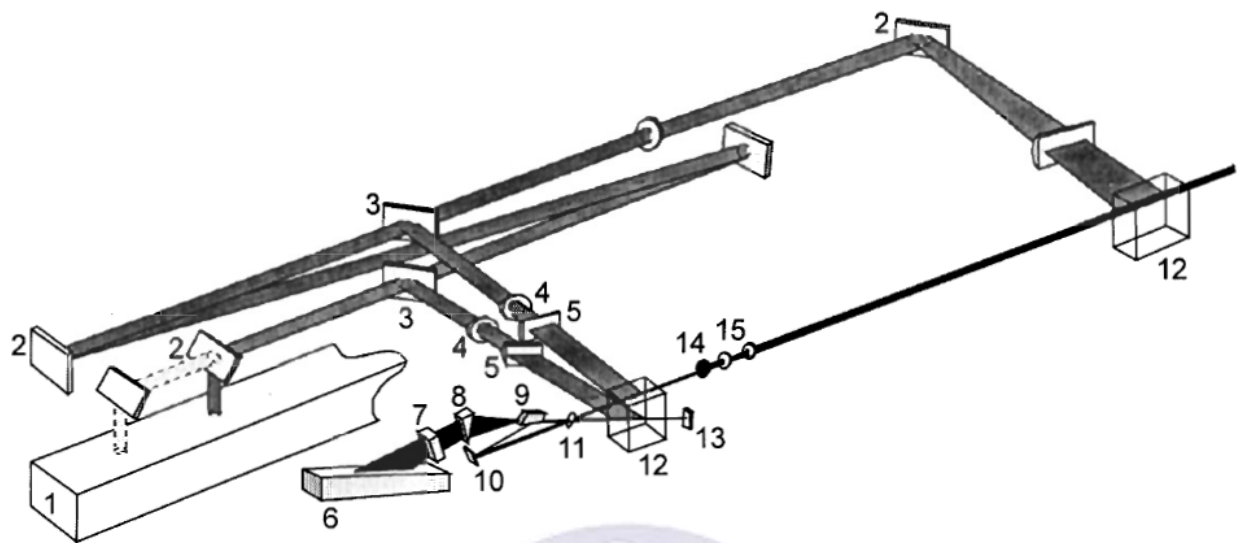
學組件腔體中振盪做預放大，放大產生的雷射再與放大器受激發的染料分子同步放射，振盪器產生的光在進入放大器之前會先經由 beam expander 將雷射分佈在光柵(grating)表面，再利用調控光柵的角度來選取不同波長的雷射輸出，染料雷射內部的光路行進路線如圖十七所示，雷射外部光路行進路線如圖十八、十九所示。

雷射經過放大器後進入二倍頻系統，改變雷射波長至紫外光區，二倍頻系統由倍頻晶體、補償器(beam walk-off compensator)和分光器(beam separator)所組成。本實驗室使用的倍頻晶體有 BBO-I 及 BBO-III 兩種，分別適用於不同雷射波段，BBO-I 的適用範圍在 440-590 nm；BBO-III 的適用範圍在 540-845 nm，雷射進入倍頻系統時，可藉由倍頻晶體不同的角度將入射波長進行倍頻，雖光路會因此改變，但可以利用補償器加以修正。倍頻後的雷射光會含有倍頻前的基頻光以及倍頻後產生的紫外光，因此我們利用由四面鏡片所組成的分光器將兩者分離，只留下倍頻後的紫外光，再以反射鏡組引入真空腔體內進行實驗。

染料溶液的濃度必須依照染料手冊(EXCITON, INC.)[57]配製，以本次實驗所用到的染料 Rhodamine 590(R 590)為例，振盪器的染料溶液濃度為  $2.2 \times 10^{-4}$  mol/L；放大器的染料溶液濃度為  $3.2 \times 10^{-5}$  mol/L，因此需取約 0.021 克的 R 590 配成 200 mL 的染料溶液，及 0.012 克的

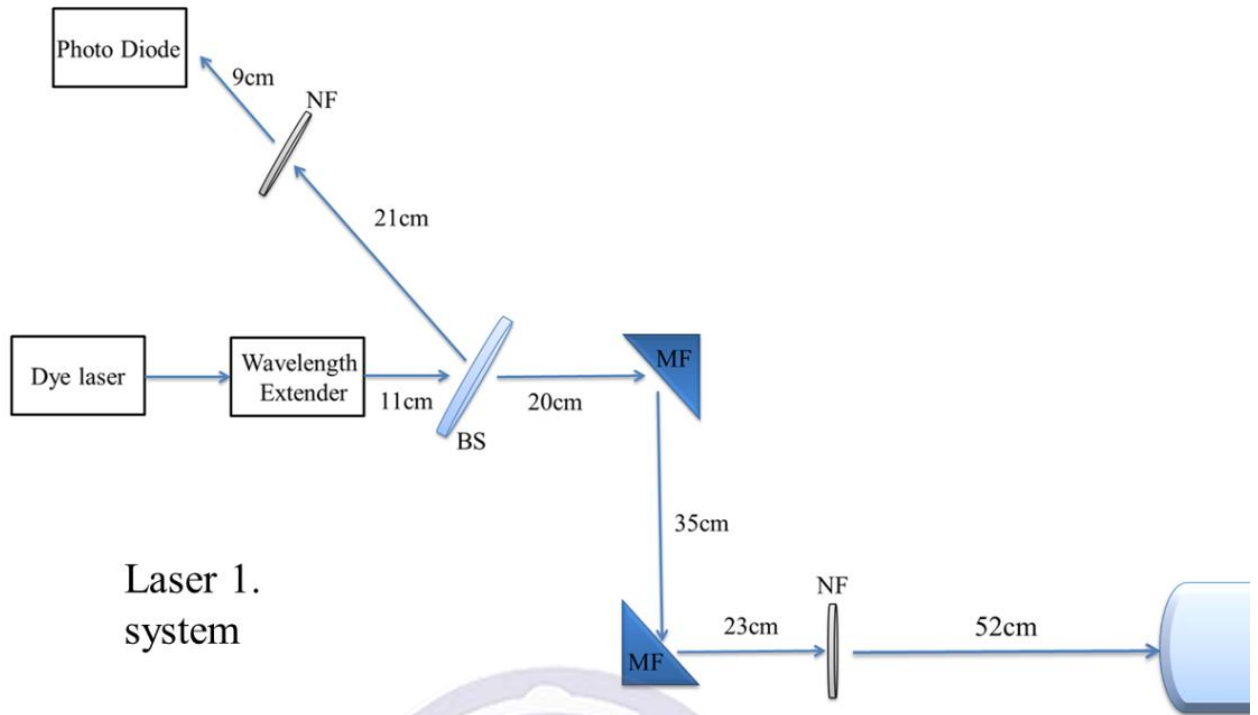
R 590 配成 800 mL 的染料溶液。染料溶液的濃度與溶劑的選擇皆與染料雷射的激發源(pump source)有關，本實驗室使用 Spectra-Physics 的 Nd : YAG laser 作為 pump source，在此條件下大部分的染料溶液皆以甲醇作為溶劑，而染料溶液的濃度可視實驗需求做調整，亦可將兩種染料相互混合來得到所需雷射波長範圍，例如本次實驗中常常用到的 R590 混和 R610，R590 染料放光範圍約為：552~580 nm，最強光點在 560 nm；R610 染料放光範圍約為：576~600 nm，最強光點在 582 nm，在此實驗中需要用到 589~568 nm 波段雷射光源，所以使用 R590 為染料主體，再加入少許 R610 做為副染料，以達到最佳放光範圍，圖二十、二十一分別為 R590[58-60]、R610[61-62]染料結構及示意圖。



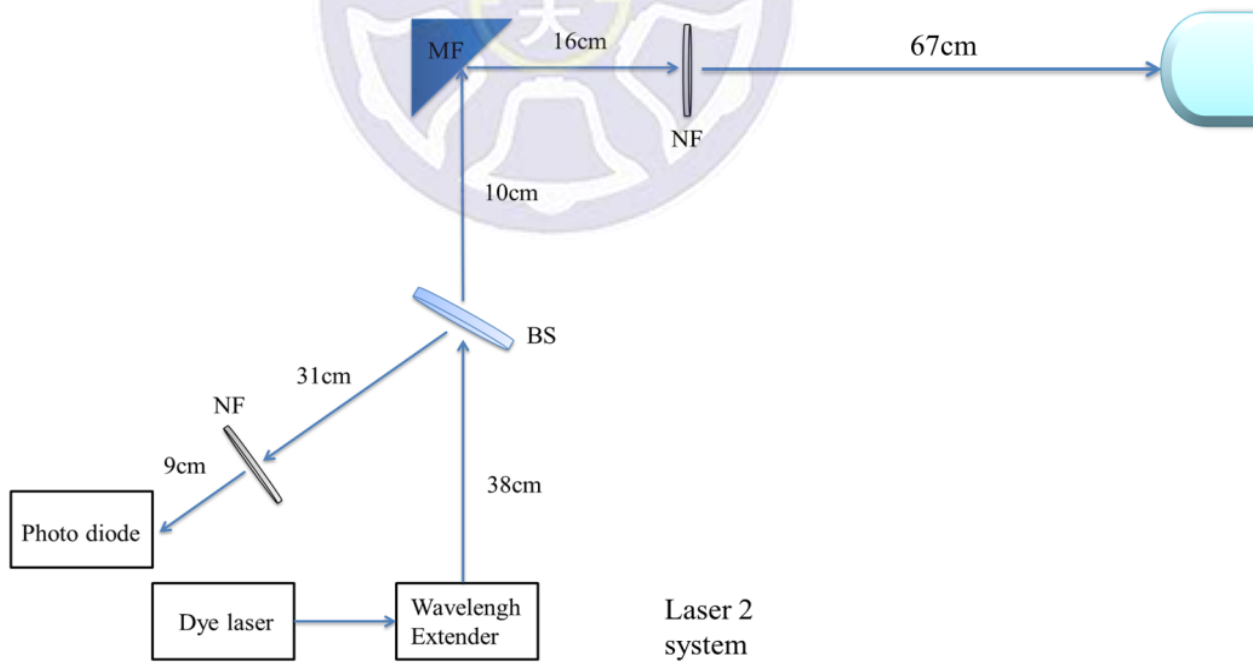


- |    |                                                |
|----|------------------------------------------------|
| 1  | LPY 150 / LPY 400 Q-switched Nd:YAG laser head |
| 2  | Mirror                                         |
| 3  | Beam splitter                                  |
| 4  | Cylindrical lens (expansion)                   |
| 5  | Cylindrical lens (focussing)                   |
| 6  | Grating                                        |
| 7  | Intracavity etalon                             |
| 8  | Beam expander                                  |
| 9  | Lambda Super Pure™ outcoupling                 |
| 10 | Folding mirror                                 |
| 11 | Brewster window                                |
| 12 | Dye cell                                       |
| 13 | End mirror                                     |
| 14 | Pinhole                                        |
| 15 | Telescope                                      |

圖十七 Lambda Physik Scanmate UV 染料雷射內部光路圖

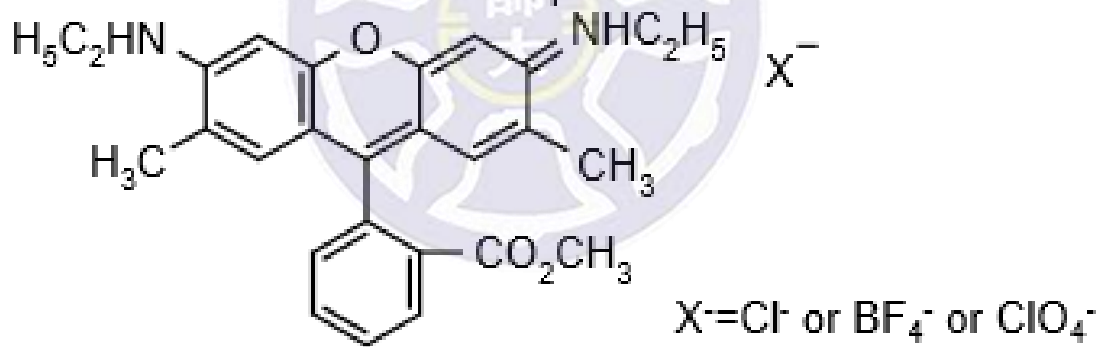


圖十八 雷射一(Laser 1)外部光路行進路線圖



圖十九 雷射二(Laser 2)外部光路行進路線圖

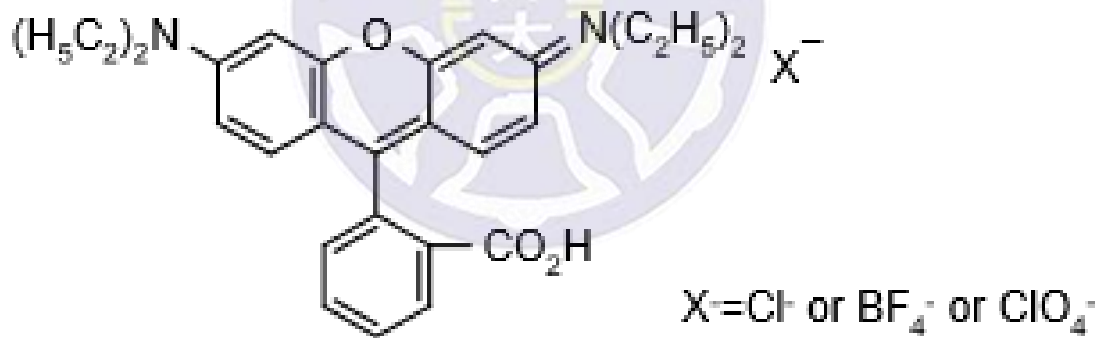




$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ , MW : 479.02

圖二十 R590 染料結構及示意圖





C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, MW : 479.02

圖二十一 R610 染料結構及示意圖

### 3-3. 同步與訊號收集

實驗時，脈衝閥開啟的時間、兩台雷射開啟的時間、Q-Switch 的延遲時間、不同電場的開啟時間及獲得離子訊號等，所有實驗條件都需要配合，才能讓實驗順利完成。為了在時間和空間上的完美配合，我們利用信號控制器，設定每台儀器開啟時間的順序，達成同步頻率或是調整實驗條件來找到最佳光譜訊雜比。

本實驗室利用兩台(G1、G2)數位延遲/脈衝產生器(digital delay / pulse generator, Standford Research System, DG535)串聯，並當作延遲時間的控制器，延遲/脈衝產生器與實驗儀器的連接方式如圖二十二所示。

設定  $T_0$  為時間起點，其後有 A、B、C、D 等四個時間點可任意調整延遲時間，各個時間點可利用 TTL(transistor-transistor logic)驅動訊號觸發。本次實驗以 G2 的  $T_0$  做為脈衝閥的開啟時間，並將 G2 的外部觸發(EXT TRIG)連結 G1 的  $T_0$ ，使 G1、G2 達到同步，G1、G2 的延遲時間設定如下：

G1:

$$A = T + 420 \mu s$$

$$B = A + 25 \mu s$$

$$C = A + 210.000 \mu s$$

$$D = C + 10.8 \mu s$$

G2:

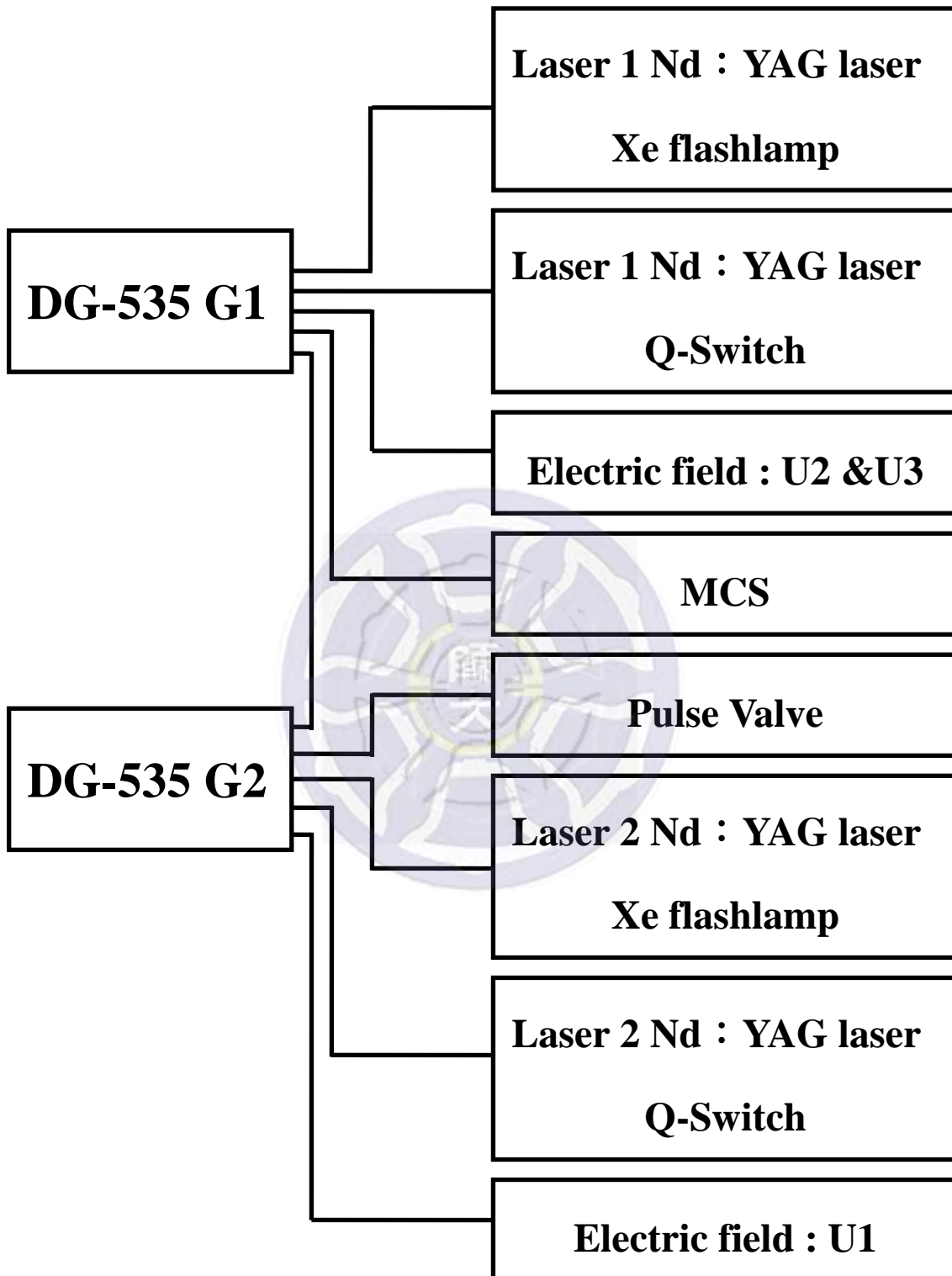
$$A = T + 420 \mu s$$

$$B = A + 25 \mu s$$

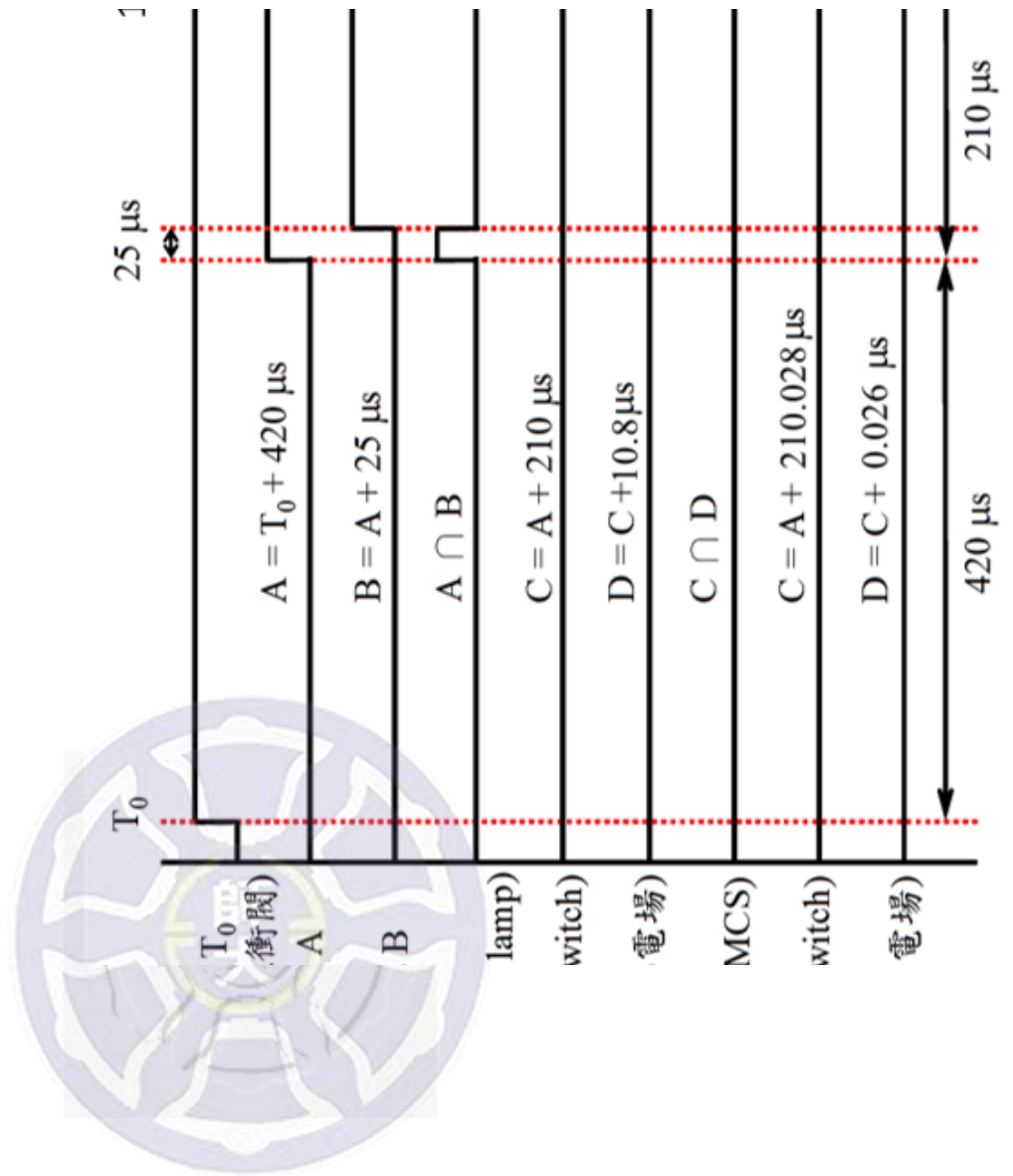
$$C = A + 210.028 \mu s$$

$$D = C + 0.026 \mu s$$

在 G1、G2 中，分別以其  $A \cap B$  連結兩台雷射 Nd：YAG laser 的氙燈管，表示在脈衝閥打開  $420 \mu s$  後，以一個寬  $25 \mu s$  的脈衝訊號去觸發氙燈管的放光。以 G1/C 與 G2/C 分別連結 laser 1 及 laser 2 的 Q-Switch，分別在氙燈管啟動  $210.000 \mu s$  及  $210.028 \mu s$  後，觸發 Q-Switch，使雷射由共振腔放出，兩者的差異主要來自於訊號傳輸線的長度不同，及雷射光路的行進路線的不同，實際上兩台雷射是同時到達游離區。以 G2/D 連結遲滯電場 U1 開啟時間，在 Nd：YAG laser 放光的  $0.026 \mu s$  後，觸發 U1 電場的啟動(僅在 MATI 實驗中才啟動 U1 電場)。以 G1/D 連結加速電場 U2、U3，在 Nd：YAG laser 放光後  $10.8 \mu s$  後，觸發 U2、U3 電場的啟動。以 C/D 連結多通道訊號收集器(MCS)的 TRIGGER IN，表示在氙燈管啟動  $210 \mu s$  後以一個寬  $10.8 \mu s$  的脈衝訊號去觸發 MCS 的啟動。圖二十三為延遲時間示意圖，為了配合雷射的脈衝頻率 10 Hz，我們利用 DG535 將所有與其連接的儀器都設成 10 Hz，因此整個實驗的流程以 0.1 秒為一個循環。



圖二十二 延遲/脈衝產生器 DG-535 之 G1、G2 與實驗儀器連接圖



圖二十三 DG-535 延遲時間示意圖

## 第四章 實驗過程

### 4-1. 實驗前準備

實驗前需查詢樣品的相關特性，例如：熔點、沸點、蒸氣壓以及密度等，藉此研判實驗進行時需不需要進行加熱動作來提升樣品蒸氣壓，以提高分子束含樣品量，達到最佳的訊號強度。本次實驗研究的分子 4-氯苯乙烯是向 ACROS 公司所購買的，樣品純度 99% 以上，無須再經過純化，熔點為  $-15.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸點為  $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在常溫常壓下為液體，具有足夠的蒸氣壓，無需加熱即可得到良好的樣品訊號。我們必須先尋找分子的相關文獻，瞭解其他文獻對於這個分子的研究程度，思考自己所做的研究是否能提供新的資訊，具有學術價值，並參考文獻[63-73]中取代基對苯環的影響，藉由文獻提供的資訊來幫助自己的實驗能夠順利完成，像是分子第一電子躍遷能( $S_1 \leftarrow S_0$ )所需要的能量( $E_1$ )及游離能(IE)，為實驗前必須查詢的重要資訊，因為這關係到染料的選擇，但此分子在文獻中並沒有關於激發能量以及游離能的訊息，故我們以已知精確激發能量及游離能的類似分子作為參考來推估分子的能量。

在先前文獻中，已知有苯(benzene)[74]，苯乙烯(styrenen)[24]以及氯苯(chlorobenzene)[75]之相關研究，要預測 4-苯乙烯第一電子躍遷能( $E_1$ )及游離能(IE)，我們需比較苯與苯乙烯以及苯與氯苯的實驗

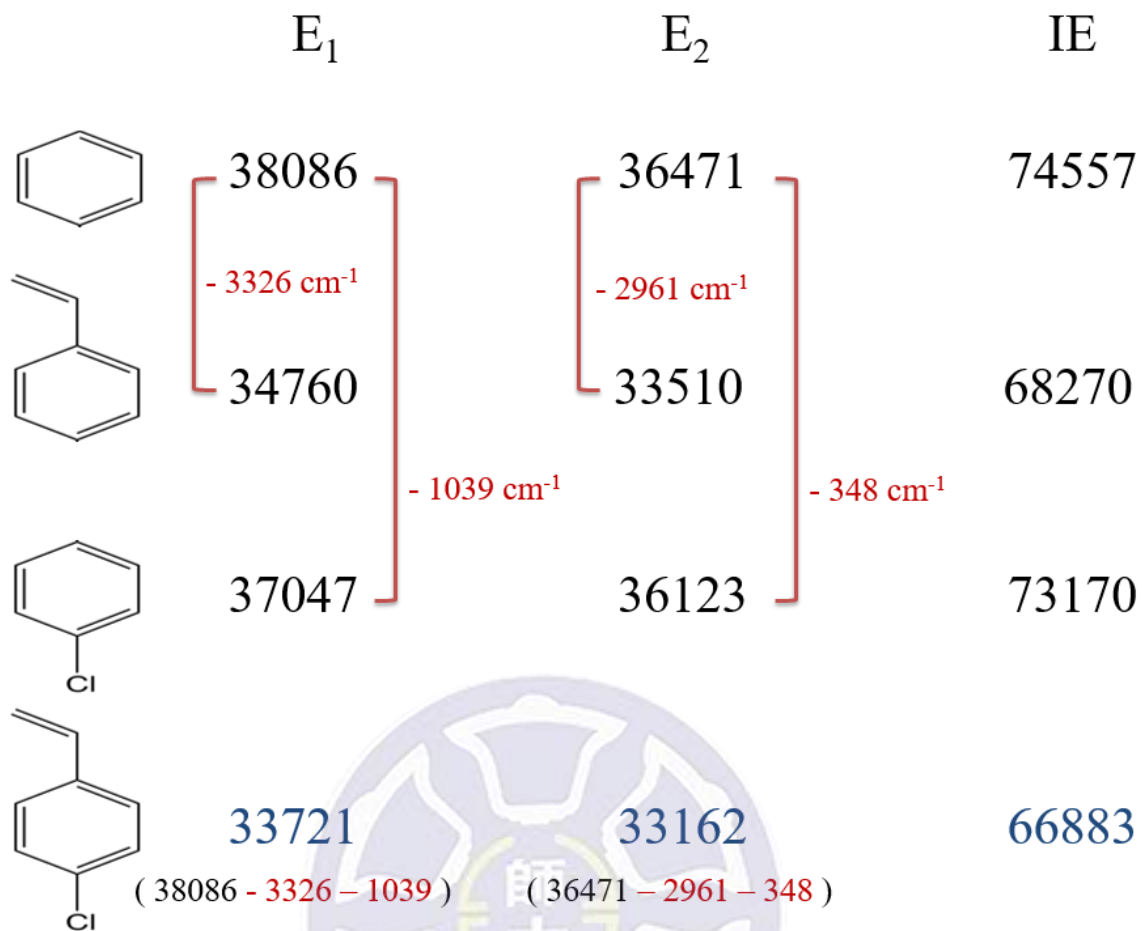


結果，推測過程如圖二十四所示，依文獻報導，苯、苯乙烯及氯苯的  $E_1$  分別為：38 086、34 760 以及 34 047  $\text{cm}^{-1}$ ，由此可知，在苯環上接乙烯基及氯原子，會使苯環的  $E_1$  減少(紅移)3326 及 1039  $\text{cm}^{-1}$ ，假設有一添加定則(additivity rule)，取代基間不會互相影響的情況下，可推估 4- 苯乙烯的第一電子躍遷能( $E_1$ )為：38 086 - 3326 - 1039 = 33 721  $\text{cm}^{-1}$ (296.55 nm)，倍

頻前波長為 593.10 nm，根據染料手冊以及實驗室過去的紀錄，選擇 R590(Rhodamine)及 R610(Rhodamine)作為第一道雷射染料，利用 1C-R2PI 方法進行 vibronic spectrum 實驗。

以同樣方法推算  $E_2(D_0 \leftarrow S_1)$ ，由文獻得知，苯、苯乙烯及氯苯的  $E_2$  分別為：36 471、33 510 以及 36 123  $\text{cm}^{-1}$ ，由此可知，在苯環上接乙烯基及氯原子，會使苯環的  $E_2$  減少(紅移)2961 及 348  $\text{cm}^{-1}$ ，可推算 4- 苯乙烯的  $E_2$  為：36 471 - 2961 - 348 = 33 162  $\text{cm}^{-1}$ (301.55 nm)，倍頻前波長為 603.10 nm，根據染料手冊以及實驗室過去的紀錄，選擇 R590(Rhodamine)及 R610(Rhodamine)作為第二道雷射染料，以 2C-R2PI 方法進行 PIE curve 以及 MATI spectrum 實驗。





圖二十四 4-氯苯乙烯分子之吸收能量推測流程圖(單位： $\text{cm}^{-1}$ )

#### 4-2. 實驗期間

抽真空至  $5.0 \times 10^{-8}$  腔體壓力，載氣壓力設定在 2000 torr，設定其它預設參數，即為苯胺標準品預設參數，利用苯胺標準品做質譜校正，可得到最佳化公式： $T = A + B \times M^{1/2}$  ( $A = 11.465$ ,  $B = 1.8361$ ,  $T = \text{flight time}$ ,  $M = \text{molecular weight}$ )。將實驗所需樣品 4-氯苯乙烯放入腔體內樣品儲存槽，設定上述條件，導入所需雷射光源，並且將光路調整至與分子束作用中心，可得到離子飛行時間為 33.35 及 33.51  $\mu\text{s}$ ，分別對應  $^{35}\text{Cl}$  及  $^{37}\text{Cl}$  同位素異構物。

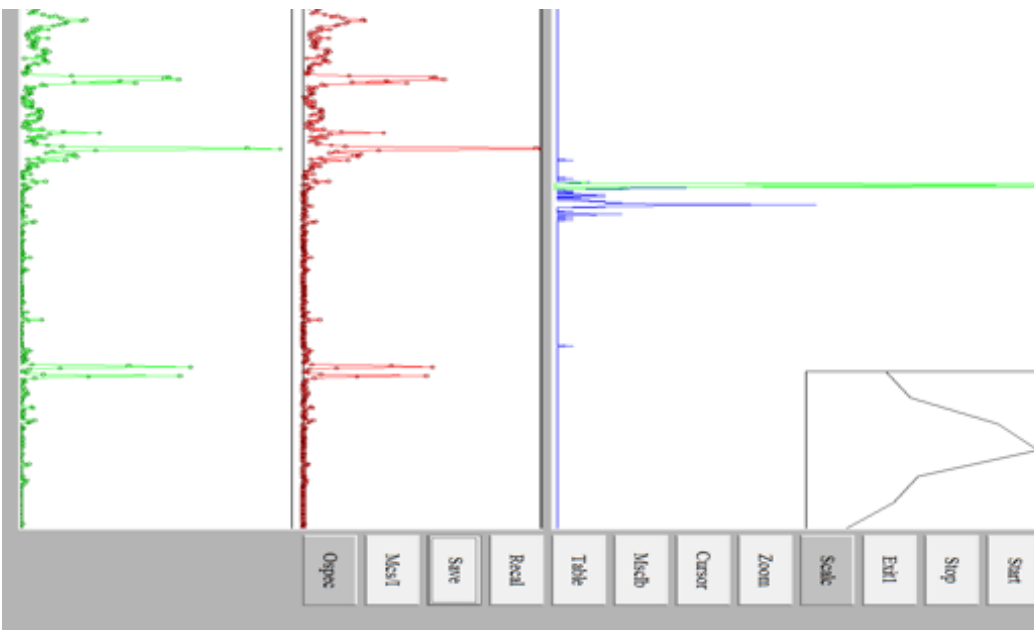
由實驗前推測之  $E_1(33721 \text{ cm}^{-1})$  略高於  $E_2(33162 \text{ cm}^{-1})$ ，因此我們利用 1C-R2PI 方法進行第一電子激發態振動光譜範圍掃描，利用此方法獲得了大部分的第一電子激發態的振動態光譜，但由實驗結果來看我們並未獲得第一電子激發態零振動態  $S_1O_0^0$  的光譜資訊，如圖二十五所示，上層為質譜，中與下層為光譜，中層為未除以雷射能量之光譜，下層為除以雷射能量校正之光譜，而右側則為實驗參數條件。利用 MCS 所開啟的時間視窗內可同時偵測不同之離子訊號，我們透過選定要偵測的飛行時間來達到質量篩選的目的。

掃描雷射波長間隔 0.04 nm(倍頻後 0.02 nm)，換算成波數為  $2 \text{ cm}^{-1}$ ，每變換一次雷射波長就會得到一張質譜，實驗結束後於質譜選定飛行時間可將光譜展開，不同雷射波長累積離子強度不同，如圖二十六所

示。

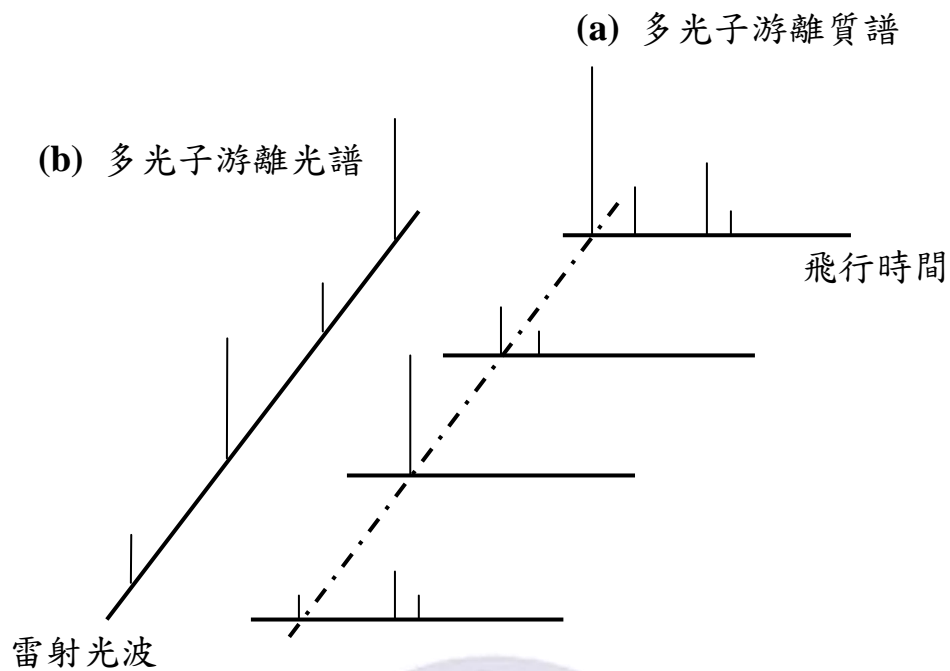
在實驗記錄中，可看到大部分的振動態，但在能量最低處並未發現  $S_1O_0^0$ ，因此我們合理假設此分子的  $E_2 > E_1$ ，並且如圖二 b.所示，表示吸收兩相同能量光子得到的振動態已超過游離能，但無法獲得完整光譜資訊，因此我們需先找  $S_1O_0^0$  位置，利用 PIE curve 得到粗略游離能，再以 2C-R2PI 方法才能得到完整的第一電子激發態振動態光譜。





Experiment: 2C-R2PI (Vibronic)  
 P0= 1395 Torr (He)  
 P1=  $2.0 \times 10^{-8}$  Torr  
 U1-AMP= 2.50 V, offset= -1.25 V (TH)  
 U2= +2250 V  
 U3= +2050 V  
 Focus= +130 V  
 Time offset (MCS)= 30  $\mu$ s  
 Scan laser : Spectra-Physics Pro 190.  
 Dye: R590+R610  
 Crystal: BBO-III  
 Fixed at: 571 nm  
 Filter: (100) %  
 Scan laser: Spectra-Physics Lab 150  
 Dye: R590+R610  
 Fixed at: 587.52 nm  
 Crystal: BBO-III  
 Filter: (50) %  
 G1 (DG535)  
 A=T+420.000 us, B=A+25.000 us, C=  
 D=C+10.8 us.  
 G2 (DG535)  
 A=T+420.000 us, B=A+25.000 us, C=  
 D=C+0.026 ns.  
 Heating: 34  $^{\circ}$ C

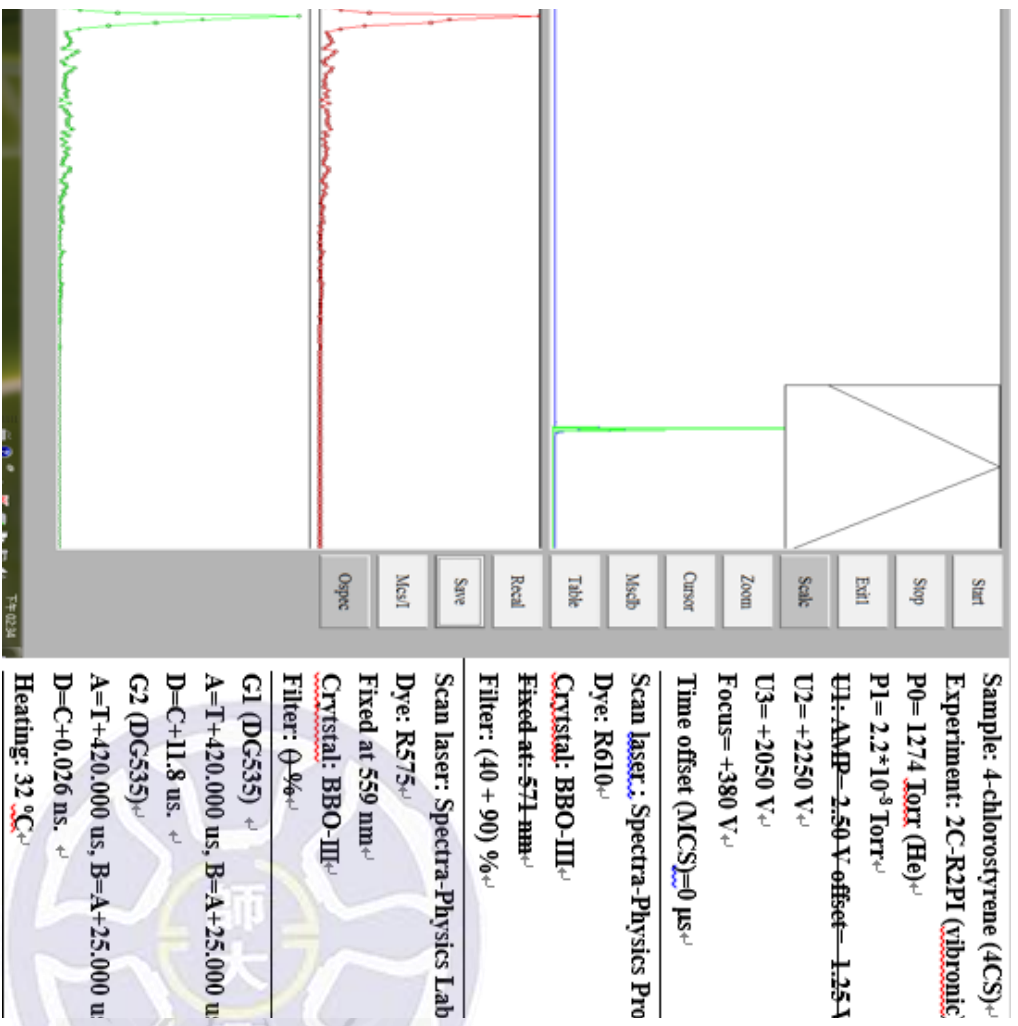
圖二十五 4-氯乙烯的 1C-R2PI 實驗記錄



圖二十六 質譜轉光譜示意圖 (a)多光子游離質譜圖，是根據改變雷射波長，蒐集不同波長下的各個質譜圖，可以在 MCS 所開啟的時間窗內，收集到不同質量的離子訊號，具有質量篩選的功能 (b)多光游離光譜，將選定特定飛行時間的離子訊號與雷射波長做圖，獲得光譜圖。  
長作圖，得此光譜圖。

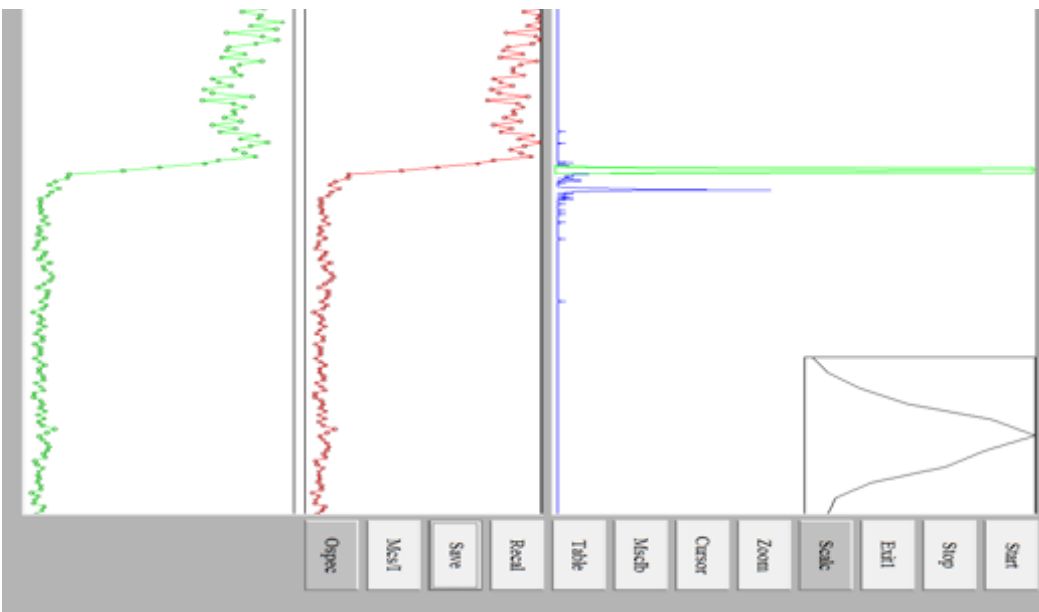
由於 4-氯苯乙烯的  $E_1$  及 IE 文獻中尚未有相關研究，在不清楚  $S_1O_0^0$  正確位置的情況下，我們利用 2C-R2PI 方法來做初步尋找，首先固定第二道雷射波長在一足夠短的地方，確保此雷射光能量一定大於  $E_2(D_0 \leftarrow S_1)$ ，如圖三所示，再次以第一道雷射做較長波段範圍掃描，此時利用添加衰減片來調整第一道雷射及第二道雷射出光強度，讓分子剛好吸收兩個不同能量光子而游離，利用此方法，多餘能量較高，造成光譜解析度較差，但成功得到初步  $S_1O_0^0$  位置以及  $E_1$ ，如圖二十七所示。

得到  $S_1O_0^0$  正確位置後，以  $S_1O_0^0$  當作中間態，藉由 2C-R2PI 光譜法測量分子游離能，如圖四所示。添加衰減片使第一道雷射光強度下降，確保偵測到的離子訊號皆為吸收兩個光子而來，接著開啟第二道雷射調整光路及延遲時間，兩道雷射應避免水平進入腔體，可能直接打入對面雷射系統造成光學設備受損。光子所提供總能量未達游離能時無明顯的離子訊號產生，當總能量達到游離能後可觀察到離子訊號呈階梯狀上升，超過游離能後維持高離子訊號水平，此光譜即為 photoionization efficiency (PIE) 曲線，如圖二十八所示，將明顯電子信號改變位置之波長轉換為能量單位即可得到  $E_2$ ，再以  $E_1 + E_2$  可獲得分子游離能 (IE)。



圖二十七 4-氯乙烯的 2C-R2PI 實驗記錄





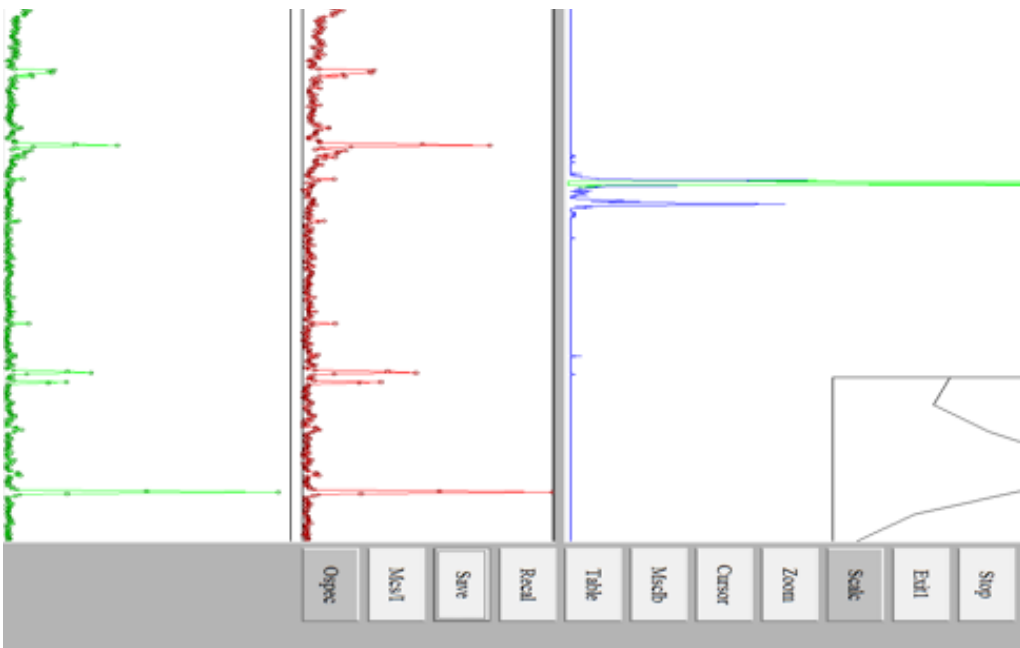
Experiment: PIE curve  
 P0= 1280 Torr (He)  
 P1=  $3.0 \times 10^{-8}$  Torr  
 U1: AMP= 2.50 V offset= -1.25 V  
 U2= +2250 V  
 U3= +2050 V  
 Focus= +130 V  
 Time offset (MCS)=30  $\mu$ s  
 Scan laser : Spectra-Physics Pro I  
 Dye: R590+ R610  
 Crystal: BBO-III  
 Fixed at: 588.44 nm  
 Filter: (70) %  
 Scan laser: Spectra-Physics Lab I  
 Dye: R590+R610  
 Fixed at: 587.52 nm  
 Crystal: BBO-III  
 Filter: (100+60) %  
 G1 (DG535)  
 A=T+420.000 us, B=A+25.000 us,  
 D=C+10.8 us  
 G2 (DG535)  
 A=T+420.000 us, B=A+25.000 us,  
 D=C+0.026 us  
 Heating: 34  $^{\circ}$ C

圖二十八 4-氯乙烯的 PIE curve 實驗記錄

經上述實驗，得到  $E_1$  和  $IE$  之後，即可利用 2C-R2PI 方法進行完整的第一電子激發態振動光譜範圍掃描，如圖二十九所示，固定第二道雷射波長在略高於游離能的地方，再以第一道雷射做範圍掃描，調整光路以及 Q-switch 之延遲時間，並針對  $S_1O_0^0$  信號作最佳化，將信雜比提升至最高，開始進行掃描。

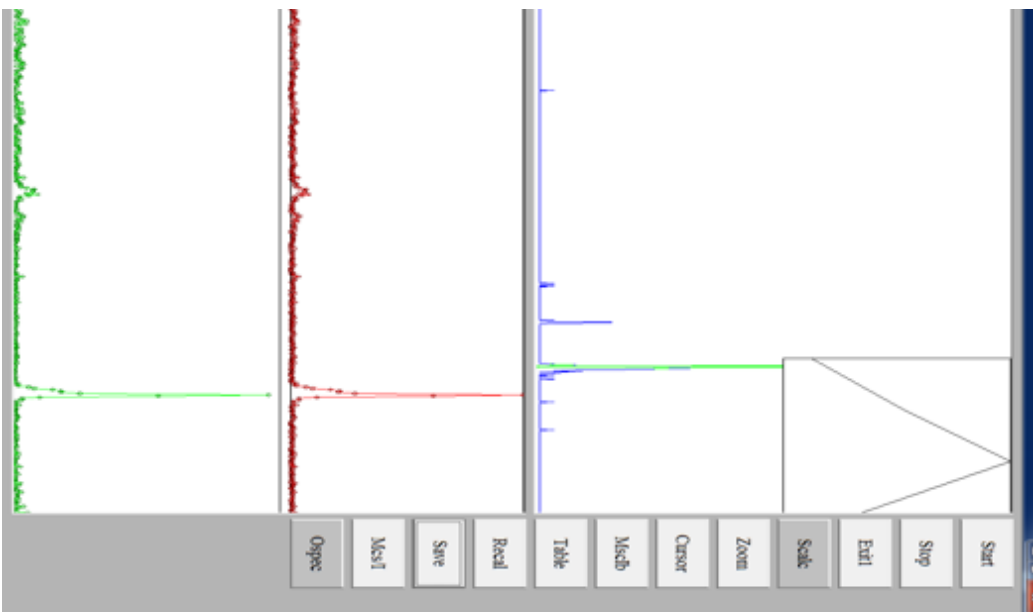
為了得到分子的精確游離能及離子態振動資訊，我們將 U1 開啟，拉走直接離子，進行 MATI 實驗，掃描游離能範圍附近可得到一明顯譜峰訊號，此信號為  $O^+$ ，透過調整衰減片數量、放光時間、電場觸發時間以及聚焦電場強度針對信號  $O^+$  作最佳化，即可開始記錄離子態振動資訊。圖三十為通過中間態  $S_1O_0^0$  所記錄的 MATI 光譜圖，圖中右邊最強信號譜峰即為游離能訊號，可標示為  $O^+$ ，所對應之波長轉換為能量單位即可得到  $E_2$ ，再以  $E_1+E_2$  可獲得分子游離能( $IE$ )。

亦可利用第一道雷射固定在不同中間態，藉由通過不同中間態來記錄離子態振動資訊，但此分子在其他的中間態(除了  $S_1O_0^0$ )的生命期 (life time) 太短，分子經過中間態達到游離的離子太少，以致無法獲得其他中間態的 MATI 光譜資訊，如之前文獻[76]對於 p-bromoaniline 的研究，兩分子具有相似特性。



P0= 1395 Torr (He)<sup>+</sup>  
 P1=  $2.0 \times 10^{-8}$  Torr<sup>+</sup>  
 U1: AMP= 2.50 V offset= -1.25 V<sup>+</sup>  
 U2= +2250 V<sup>+</sup>  
 U3= +2050 V<sup>+</sup>  
 Focus= +230 V<sup>+</sup>  
 Time offset (MCS)= 30  $\mu$ s<sup>+</sup>  
 Scan laser : Spectra-Physics Pro ]  
 Dye: R590+R610<sup>+</sup>  
 Crystal: BBO-III<sup>+</sup>  
 Fixed at: 571 nm<sup>+</sup>  
 Filter: (100) %<sup>+</sup>  
 Scan laser: Spectra-Physics Lab ]  
 Dye: R590+R610<sup>+</sup>  
 Fixed at 587.52 nm<sup>+</sup>  
 Crystal: BBO-III<sup>+</sup>  
 Filter: (50) %<sup>+</sup>  
 G1 (DG535) <sup>+</sup>  
 A=T+420.000 us, B=A+25.000 us,  
 D=C+10.8 us. <sup>+</sup>  
 G2 (DG535)<sup>+</sup>  
 A=T+420.000 us, B=A+25.000 us,  
 D=C+0.026 us. <sup>+</sup>  
 Heating: 34 °C<sup>+</sup>

圖二十九 4-氯苯乙烯的 2C-R2PI 實驗記錄



Sample: 4-chlorostyrene (4CS)  
 Experiment: 2C-R2PI (MATI)  
 P0= 1400 Torr (He)  
 P1=  $4.0 \times 10^{-8}$  Torr  
 U1: AAMP= 2.50 V offset= -1.25 V  
 U2= +2250 V  
 U3= +2050 V  
 Focus= +80 V  
 Time offset (MCS)= 0  $\mu$ s  
 Scan laser: Spectra-Physics Pro 15  
 Dye: R590+R610  
 Crystal: BBO-III  
 Fixed at: 588.44 nm  
 Filter: (50) %  
 Scan laser: Spectra-Physics Lab 15  
 Dye: R590+R610  
 Fixed at: 587.52 nm  
 Crystal: BBO-III  
 Filter: (0) %  
 G1 (DG535)  
 A=T+420,000 us, B=A+25,000 us, C=D=C+9.7 us.  
 G2 (DG535)  
 A=T+420,000 us, B=A+25,000 us, C=D=C+0.028 us.  
 Heating: 32 °C

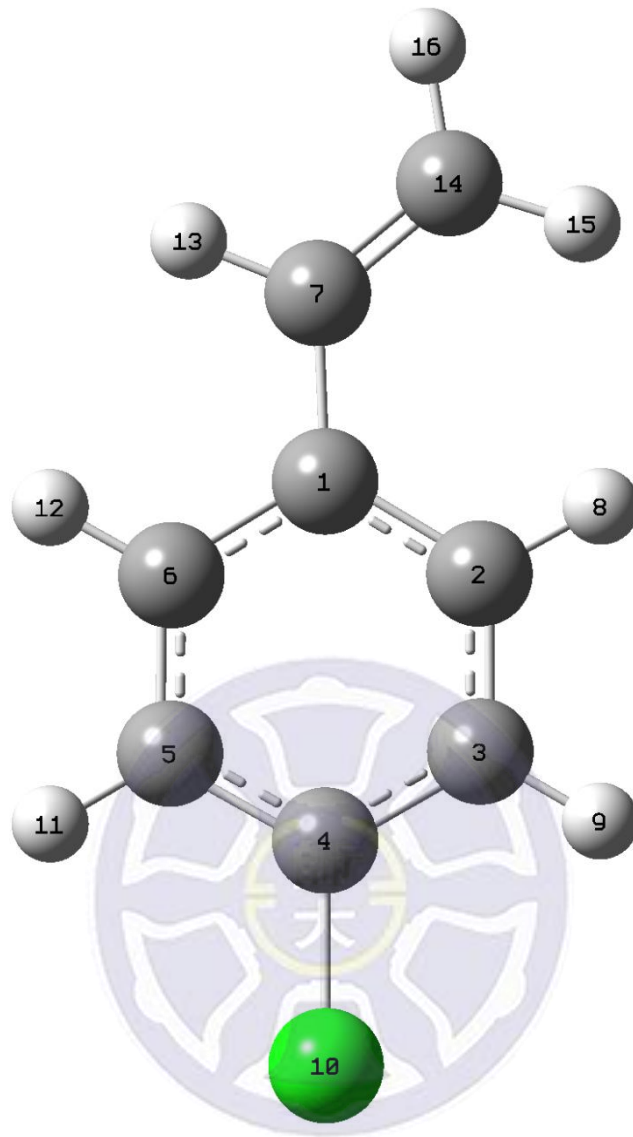
圖三十 4-氯苯乙烯的 MATI 實驗記錄

## 第五章 理論計算及光譜分析

### 5-1. 概論

藉由實驗結果，我們可以得到激發態、離子態的振動頻率，但是我們並不清楚其運動模式，此時我們必須透過理論計算方法，得到所有可能的振動及其頻率，再參考文獻[67,70,77]中苯環及類似分子的振動模式和頻率，即可得到每種振動模式所對應的振動頻率，最後與實驗結果的振動頻率比較，完成光譜分析工作。除了上述分析，我們亦藉由理論計算得知，分子在基態、第一激發態及離子態的零點能態 (zero-point level, ZPE level)，即分子處於振轉動基態( $v=0$ )時的內能，其能量差值即為電子躍遷能量及游離能，再與實驗結果做比較。

我們利用理論計算軟體 GAUSSIAN 09 [78]來執行計算，得到分子在不同電子態最佳化結構、躍遷能量、振動頻率及振動模式，首先我們利用 Gauss View 5.0 產生 4-氯苯乙烯的分子初始構形，並且對各個原子標號，圖三十一為 4-氯苯乙烯各個原子標號順序。



圖三十一 4-氯苯乙烯各個原子標號順序



計算可分為三個部分[79]:

(1)最穩定結構：分子結構改變，能量也會隨之改變，圖三十二為位能曲面圖 (potential energy surface, PES)，假設分子只有兩個自由度，Z 軸為系統內能，面上的每一點代表不同結構時分子所具有的能量，從我們設定的初始分子結構開始，進行單點能計算 (single point energy calculations)，微調分子的結構，如鍵角、鍵長，即為改變位能面上的點，直到找到分子能量為最低時，也就是達到最小穩定能(global minimum energy)時，此時的結構即為最佳化結構，在輸出檔中我們可以由”SCF Done”得知系統的總能，另外，我們會檢查下列四項參數是否收斂來判斷分子是否已達最佳化結構如圖三十三：

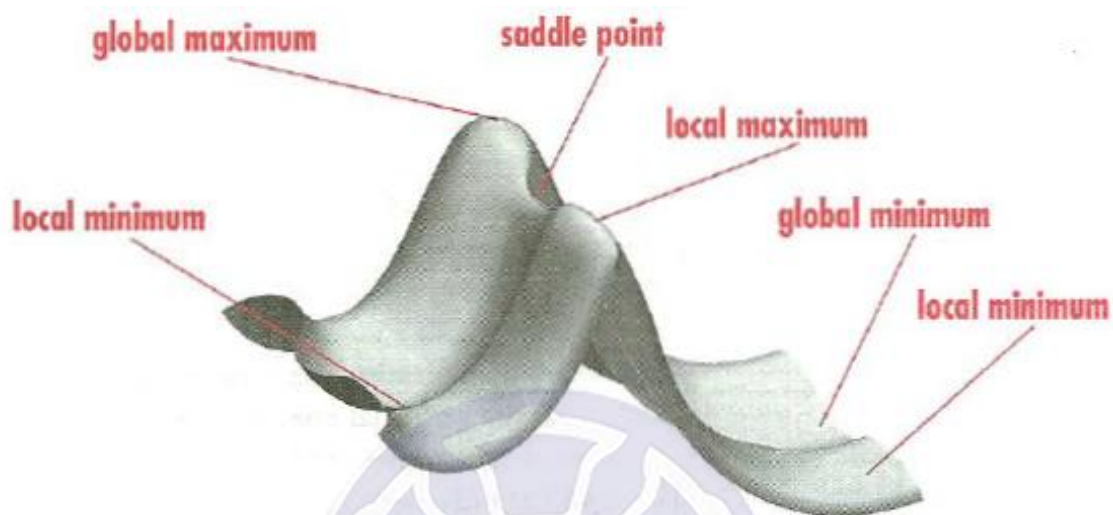
(a) Maximum Force：在最低點時，位能的一次微分為零，故力也應為零，必須小於其臨界值(threshold)：0.000450

(b) RMS Force (root-mean square of the forces)：系統力的方均根也應為零，必須小於其臨界值(threshold)：0.000300

(c) Maximum Displacement：計算時，每步間的位移需小於它的臨界值：0.001800

(d) RMS Displacement (root-mean square of the displacement)：位移的方均根必須小於其臨界值(threshold)：0.001200

除此之外，我們還可以得到每個原子所對應的坐標、鍵長(R)、  
 鍵角(A)、雙面角(D)及每個原子的電荷分佈值。



圖三十二 位能曲面圖

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000075	0.000450	YES
RMS Force	0.000023	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001650	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000376	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-1.005079D-07			
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

圖三十三 四項參數

(2)分子振動頻率：利用(1)所求得的最佳化結構可求得各個振動模式的振動頻率、力常數、約化質量等描述分子特性的數值，但預測出來的頻率一般會高估 10-12%，故我們必須乘以一個修正的係數 (scaling factor)，而造成這種誤差的原因可能是：

- (a)基底函數並無法正確完整的描述電子位置波函數
- (b)因為頻率利用原子間的振動為簡諧運動(harmonic motion)來做預測，但分子內原子間的振動並不一定全都是簡諧運動
- (c)在利用 Hartree-Fock 的方法進行預測時，往往忽略了電子間的關聯性(correlation)

(3)計算分子的 ZPL：因為即使在絕度零度分子仍會振動，故必須將電子能量( $E_{elec}$ )再加上零點能(zero-point correction, ZPC)才可得 ZPL (zero-point level,  $E_0$ )，另外如果是在較高的溫度下，則必須要考慮 thermal energy correction，如圖三十四所示。

Zero-point correction=	0.123256 (Hartree/Particle)	ZPE
Thermal correction to Energy=	0.131215	
Thermal correction to Enthalpy=	0.132159	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.089644	
Sum of electronic and zero-point Energies=	-769.230537	$E_0 = E_{elec} + ZPE$
Sum of electronic and thermal Energies=	-769.222578	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-769.221634	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-769.264149	

圖三十四 計算分子零點能

計算完畢後，我們必須檢查輸出檔是否為正常結束(Normal termination)、檢查結果是否有收斂 (converged)，並且檢查計算出的振動頻率是否有負值，如結果為虛頻 (imaginary frequency)，代表此結構僅為一個介穩態(transition state)，並不是最穩定結構，若計算結果符合以上之一的條件，則我們必須以 GaussView 開啟輸出檔，檢查其收斂的情形和結構的變化情形，並微調分子結構參數，建構新的輸入檔來進行最佳化。理論計算時所選用的計算方法如表一。

表一 理論計算方法

$S_0$	$S_1$	$D_0$
RHF	CIS	UHF
RB3LYP	TD-B3LYP	UB3LYP
RB3PW91	TD-B3PW91	UB3PW91

R/UHF (restricted / unrestricted Hartree-Fock)

B3LYP (Becke style three-parameter density functional theory with Lee-Yang-Parr correlation functional )

B3PW91 (Becke style three-parameter density functional theory with Perdew-Wang 1991 correlation functional)

CIS (Configuration Interaction Singles)

電子結構方法(Electronic structure methods)是藉由量子力學的定律為基礎來解薛丁格方程式，可得到電子波函數、分子的能量及相關的性質，主要可分為三大類：

(1)半經驗式法(semi-empirical method)：提供一些由實驗得到的參數簡化計算。

(2)從頭計演算法(ab initio calculation)：不需預設實驗參數，僅利用量子力學為基礎來計算，這也是從頭計演算法這個名字的來源，例：Hartree-Fock (HF)，去除相反自旋電子交互作用的考量，只考慮了相同自旋(spin)的電子間的交互作用，稱為 exchange correlation，將其視為一平均電場，得到的值常比實際值高，與實驗值有較大誤差。

(3)密度泛函理論(density functional theory, DFT)：近幾年來 DFT 逐漸取代 HF，因其考慮了成對電子間的排斥力，計算的結果較為準確。

HF 是從頭計演算法(ab initio calculation)最常見的方法，利用變分法(Variation method) 計算多電子系統波函數，此方法以一組基底函數(basis function)經過線性組合(linear combination)產生分子軌域波函數(trial function)，形式如下  $\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu}$ ，其中  $\Phi_i$  表示分子軌域 (MO)， $\chi_{\mu}$  為歸一化的基底函數， $C_{\mu}$  為分子軌域擴散係數(molecular orbital expansion coefficients)，其中的基底函數又是初始函數(primitive



function) 線性組合而來，故  $\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu_i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu_i} \left( \sum_{p=1}^N d_{\mu_p} g_p \right)$ ，其中  $g_p$  為初始函數，而  $d_{\mu_p}$  對於特定的基底函數為一常數，再以分子軌域波函數形成的斯萊特行列式(Slater determinant)作為多電子波函數的表示法，並利用自洽場法(self-consistence field method, SCF) 以尋找這些係數，使能量達到最低點，且達收斂時，可得到一系列佔據(occupied)及虛擬軌域(virtual, unoccupied)的軌域分佈。

DFT 是利用電子密度泛函數(functional, a function of a function)來描述電子間的關聯性(electron correlation)，取代了波函數做為研究的基本量，其定義系統能量  $E=E^T+E^V+E^J+E^{XC}$ ， $E$  為系統總電子能量、 $E^T$  為電子動能、 $E^V$  為核-電子間的引力與核-核間的排斥力、 $E^J$  為電子-電子間的排斥力、 $E^{XC}$  加入了相同自旋(same-spin)及混合自旋(mixed-spin)的電子交互作用力，關係式  $E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$ ， $E^X(\rho)$  和  $E^C(\rho)$  分別為互換泛函(exchange functional)及相關泛函(correlation functional)。因為考慮電子間的關聯性，故所預測的能量較 HF 精確，如再加入高階基底函數，計算結果就更為精確，但花費時間亦相對較多。

多電子波函數有  $3N$  個變數( $N$  為電子數，每個電子包含三個空間自由度)，而電子密度僅是三個變數的函數，在概念上還是實際上都更方便，本實驗採用的 B3LYP 和 B3PW91 這兩個方法則是屬於混



合泛函(Hybrid functional)，混合了 HF 與 DFT 之間的電子關聯性，即  $E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$ ，B3LYP 是與 Lee - Yang - Parr correlation functional 結合，並以含有 3 個參數的 Becke 形式密度泛函數理論為基礎的計算方法，而 B3PW91 則是 Perdew-Wang 1991 correlation functional 結合 3 個參數的 Becke 形式密度泛函數理論為基礎的計算方法。對於許多苯衍生物分子系統，DFT 所計算出的游離能與實驗值相當接近，僅約 1 ~ 4% 的差異，與真實系統相近，例如文獻[81-83]中利用 DFT 計算之游離能與實驗值非常相近，此計算方法對我們解釋實驗數據時有很大的幫助。

DFT 可應用在基態 (ground state,  $S_0$ ) 和離子基態(ionic state,  $D_0$ ) 的計算，但在某些方面的設定不太相同：

- (1) 在高斯計算中，對於電子自旋有兩種模型，一種為 closed shell model，指的是 restricted calculation，也就是指不同自旋的兩個電子必須被限制在同一個軌域中，而另一種為 open shell mode，指的是 unrestricted calculation，指不同自旋的兩個電子可以分別處於不同的軌域中，故在  $S_0$  中要對電子加上 Restricted 的限制，在  $D_0$  中則因為電子不成對而要選擇 Unrestricted。
- (2) 在  $S_0$  狀態為中性，電荷為 0，而在  $D_0$  狀態中則必須將 Charge 這一欄設定為 +1，因為 +1 價的陽離子。

(3)重態  $S = 2s + 1$ ，在  $S_0$  中因為電子成對， $s = 0$ ，故  $S = 1$  (Singlet)，

在  $D_0$  時  $s = 1/2$ ， $S = 2$  (Doublet)。

激發態  $S_1$  我們則使用 CIS 及 TD (time-dependent)-DFT 這兩種方法來計算，組態相互作用法 (configuration interaction, CI) 是以 HF 行列式為基礎，藉由將電子由填滿的軌域提升至未填滿的軌域來建立新的行列式，也就是指將電子激發至較高能量的軌域，CI 的方法可以非常準確，相對來說非常耗時，以所激發的電子數目做分類，考慮單個電子的激發我們稱為 configuration interaction single-excitation (CIS)，CIS 的計算可提供一個分子激發態的近似值，但對基態的能量卻沒有任何改變，若同時考慮單電子及雙電子的激發則稱為 Single and double excitation (CISD)，CISD 所計算出的基態能量則較 HF 來的準確。

Triple-excitation (CISDT) 和 quadruple-excitation (CISDTQ) 的計算只有在要求非常精準的計算結果時才會用到，若將所有可能的激發狀況全考慮進去則稱為 full CI，這種計算方式可提供正確的量子力學結果，所激發的電子數目增加，計算出的結果也越準確，但相對的，所需要的電腦資源耗費也越多，鑒於以上條件的考量，本次實驗採用 CIS 計算方法來計算 4-氯苯乙烯之電子激發態能量。

由於第一電子激發態的生命期與時間有關，TD-DFT 方法加入了

時間的考量，讓計算結果與真實系統更接近，因此利用 TD 方法配合 DFT 可以得到較 CIS 準確的計算結果，由 GAUSSIAN09 的計算結果，可得到第一電子激發態能量及震動態資訊。



## 5-2. 基底函數組

除了上述方法的相關設定外，基底函數組也同樣是相當重要的，基底函數組是以數學式表現分子軌域的特性。基底函數可用來描述分子軌域特性，不同基底函數組會影響計算精確度及計算時間。越高階的基底函數組，計算結果越精確，相對的也需要更好的電腦運算設備及更長的計算時間。

常用的基底函數有兩種，一種為斯萊特形式(Slater type orbital, STO)，另一種為高斯形式(Gaussian type orbital, GTO)。STO 以極座標表示，其函數方程式為如下：

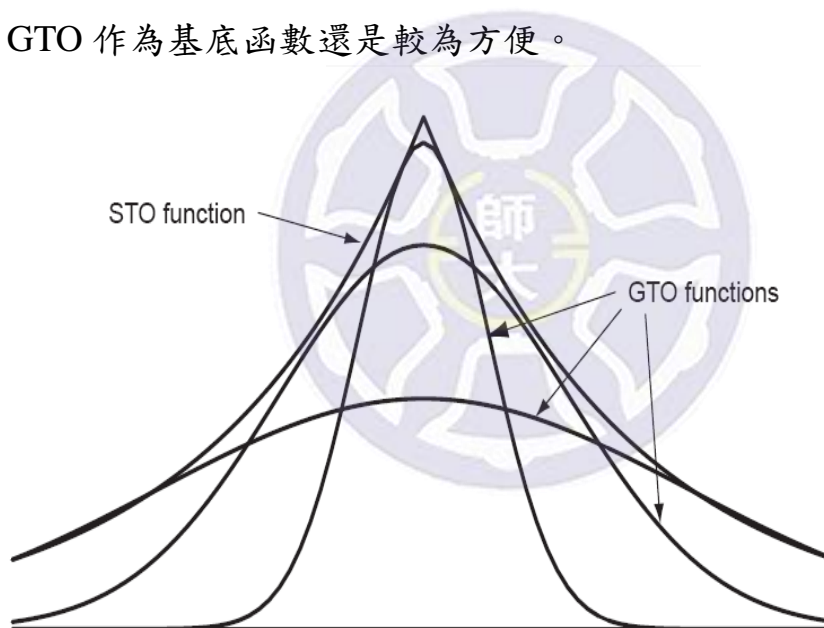
$$\chi(r, \theta, \varphi) = NR(r)Y_l^{ml}(\theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\xi r/a_0}Y_l^{ml}(\theta, \varphi)$$
， $N$  為歸一化常數、 $R(r)$  為徑向函數、 $Y_l^{ml}(\theta, \varphi)$  為球諧波函數、 $r$  代表電子到原子核的距離、 $\xi$  與有效電荷有關、 $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$ 、 $l$  及  $m_l$  分別代表原子軌域的角動量子數與磁量子數。此種函數的數學形式與氫原子相同，最常用於雙原子分子的計算，但當分子系統包含三個原子以上時，整個計算工作將變得非常複雜而費時。

在 1950 年 Boys 提出以另一種高斯形式函數[80]來替代斯萊特形式函數，GTO 以卡式座標(Cartesian coordinate)來表示，其形式如下：

$$\chi(x, y, z) = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b}$$
， $x_b$ 、 $y_b$ 、 $z_b$  為以原子核  $b$  為原點的卡式座標、 $\alpha$  為一常數，與原子的質量與振動頻率有關、 $r_b$  則為原子核到

電子的距離，當  $i + j + k = 0$ ，稱為 *s*-type Gaussian；當  $i + j + k = 1, 2, 3$  時，則分別稱為 *p, d, f*-type Gaussian。

由於 STO 型函數在接近核的部分出現尖端點(cusp)，函數呈不連續，而 GTO 型函數接近核的部分則是平緩的曲線，我們可利用數個 GTO 作線性組合(LC-GTO)來改善此缺點，如圖三十五所示，雖然用 LC-GTO 進行 SCF 所需進行的積分計算較 LC-STO 來的多，但由於高斯的積分計算耗的時間遠小於斯萊特的計算時間，因此，一般來說使用 GTO 作為基底函數還是較為方便。



圖三十五 利用數個 GTO 函數模擬 STO 函數示意圖

使用高斯函數(GTO)來描述軌域時，我們會以收斂高斯函數 (contracted GTO)當作基底函數，產生一組初始高斯函數(primitive GTO)的線性組合，其數學形式如下： $\chi = \sum_u c_{ur} g_u$ ， $\chi$  為收斂高斯函數， $c_{ur}$  為收斂係數(contraction coefficients)， $g_u$  為初始高斯函數。常見的基底函數組最小的是 STO-3G，利用三個初始函數(GTO)組成一個基底函數(GTO)來模擬 STO。

1998 年諾貝爾獎得主 Pople 提出 k-nlmG，另一種型態的基底函數組描述分子系統。其主要是將原子軌域分為內殼層及價殼層軌域，k 是指由 k 個初始函數所組成的基底函數來描述內殼層軌域，而價殼層軌域則由兩個(nl)或三個(nlm)基底函數來描述，我們稱這為分裂價殼層基底函數組(split valence basis sets)，且每個基底函數分別由 n、l 及 m 個初始函數所組成，以本篇論文使用的基底函數組 6-311++G(d, p)為例：內殼層軌域是使用 6 個初始函數線性組合成基底函數來描述，價殼層軌域則由三個基底函數來描述，且每個基底函數分別由 3、1、1 個初始函數線性組合而成，而 d 及 p 代表極化函數(polarized functions)，基底函數組允許軌域改變大小，卻不允許改變形狀，故極化函數藉由加入更高階的角動量函數(high angular momentum function)描述軌域，去除這個限制，d 表示重原子(例：C、N、F、Cl)額外加入六個 d-type 的基底函數，而 p 表示在每一個氫原子中加入三



個  $p$ -type 的基底函數，“+”號表示擴散函數(diffuse function)，此允許軌域佔據比標準軌域更大的區域，對於電子相對遠離原子核的系統，例如：有孤對電子的分子，擴散函數就顯得相對重要，第一個“+”號代表每一個重原子中須加入三個  $p$ -type 及一個  $s$ -type 基底函數，而第二個“+”號表示每一個 H 原子中加入一個  $s$ -type 的基底函數。

4-氯苯乙烯分子式為  $C_8H_7Cl$ ，其中 C 的內殼層軌域包含一個  $1s$  軌域，價殼層軌域共有四個： $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ，分別由三個基底函數組合而成  $2s, 2s', 2s''$ 、 $2p_x, 2p_x', 2p_x''$ 、 $2p_y, 2p_y', 2p_y''$ 、 $2p_z, 2p_z', 2p_z''$ ；Cl 的內殼層軌域包含  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ，5 個軌域由一個基底函數組成，價殼層軌域共有四個： $3s$ 、 $3p_x$ 、 $3p_y$ 、 $3p_z$ ，每個價軌域由三個基底函數組合而成  $3s, 3s', 3s''$ 、 $3p_x, 3p_x', 3p_x''$ 、 $3p_y, 3p_y', 3p_y''$ 、 $3p_z, 3p_z', 3p_z''$ ；H 原子沒有內殼層，價殼層為  $1s$ ，分別由三個基底函數  $1s, 1s', 1s''$  組合而成，每一個基底函數分別是由 3、1、1 共 5 個初始函數所構成，故本以  $6-311++G^{**}$  作為基底函數組所使用的基底函數及初始函數分別如下：

對 C、Cl 而言：

(1) 基底函數：(內殼層)+(價殼層)+(極化)+(擴散) =  $1+4\times 3+6+4 = 23$   
個

(2)初始函數：(內殼層)+(價殼層)+(極化)+(擴散)=

$$1 \times 6 + (4 \times 3 + 4 \times 1 + 4 \times 1) + 6 + 4 = 36 \text{ 個}$$

對 H 而言：

(1)基底函數：(內殼層)+(價殼層)+(極化)+(擴散) =  $0 + 3 + 3 + 1 = 7$  個

(2)初始函數：(內殼層)+(價殼層)+(極化)+(擴散)

$$= +(1 \times 3 + 1 \times 1 + 1 \times 1) + 3 + 1 = 9 \text{ 個}$$

4-氯乙烯含有八個碳原子、一個氯原子、七個氫原子，因此共有  $(8 + 1)$

$$\times 23 + 7 \times 7 = 256 \text{ 個基底函數；初始函數有 } (8 + 1) \times 36 + 7 \times 9 = 387$$

個。

如果使用較小的基底函數，如 STO-3G，則不論是內殼層或價殼層，所有原子軌域(AO)都使用 1 個基底函數，每一個基底函數均由 3 個高斯型初始函數組成，以及，每一個 C 含有 5 個(1s、2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>)基底函數， $5 \times 3 = 15$  個初始函數；Cl 有 9 個(1s、2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>、3s、3p<sub>x</sub>、3p<sub>y</sub>、3p<sub>z</sub>) 基底函數， $9 \times 3 = 45$  個初始函數；H 有 1 個基底函數， $1 \times 3 = 3$  個初始函數，使用 STO-3G 基底函數組來進行計算時，共需使用  $(8) \times 5 + 1 \times 9 + 7 \times 1 = 56$  個基底函數及  $56 \times 3 = 168$  個初始函數。

因此，我們可以清楚看到 6-311++G(d, p)和 STO-3G 的基底函數及初始函數的數目，可發現二者數目差異很大(256 : 56)及(387 : 168)，相

對的所需要的時間也差異很大，一般來說，使用基底函數越大，計算出的結果越準確，所需的電腦工作時間(cpu time)也越長。



### 5-3. 同位素分子的計算

4-氯苯乙烯具有同位素  $^{35}\text{Cl}$  及  $^{37}\text{Cl}$ ，要計算  $^{37}\text{Cl}$  需先將  $^{35}\text{Cl}$  的輸入檔完成，再將 freq 的指令改為 freq = readisotopes，計算時會自動讀取同位素之相關資訊。如圖三十六(a)所示，而加入溫度、壓力及各個原子的原子量等資訊，如圖三十六(b)所示。

#### (a)起始指令

```
--Link1--
%chk=/lustre/lwork/wbt/PCS_35_S1_B3LYP_6311PPGSS.chk
%mem=12GB
%nprocshared=12
# freq td rb3lyp/6-311++g(d,p) geom=check guess=read
PCS_35_S1_B3LYP_6311PPGSS

--Link1--
%chk=/lustre/lwork/wbt/PCS_37_S1_B3LYP_6311PPGSS.chk
%mem=12GB
%nprocshared=12
# freq=readisotopes td rb3lyp/6-311++g(d,p) geom=check guess=read
PCS_37_S1_B3LYP_6311PPGSS
```

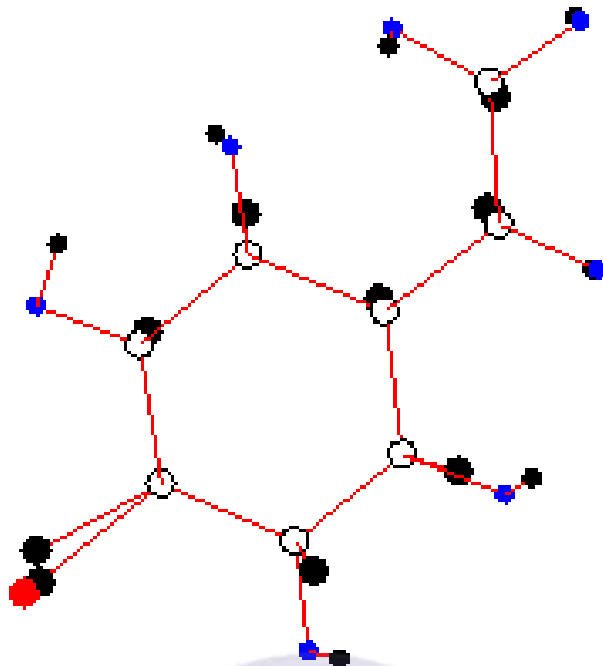
#### (b)補充資訊

```
0 1
298.15 1
12
12
12
12
12
12
1
1
1
1
1
37
12
1
12
1
1
```

圖三十六 同位素的計算

#### 5-4. 光譜判定

計算程序完畢，以 Gaussian View 軟體開啟，可以觀察到每分子振動模式及對應的頻率，但是為了要更清楚觀察每一個原子的振動方向、振動幅度的大小，我們利用本實驗室的 Origin(MicroCal Inc.)繪圖軟體將理論計算的結果轉換成如圖三十七的模式。將理論計算所得到的分子振動頻率、最佳化結構的卡氏座標數值及每種振動模式中各原子的變動位移(displacement)的卡氏座標代入 Excell 軟體的巨集中產生數值，代回 Origin 作圖可得到分子在激發態和游離態的各種振動模式示意圖。另外，再將理論計算所得到的各個振動頻率乘以一個修正因數(scale factor)，此修正因數並非為一固定值，因不同的分子系統而異，一般我們將激發態的振動頻率乘以 0.9，而離子態的振動頻率乘以 0.95，如文獻[84-85]，可以發現和實驗得到的光譜圖之各種振動頻率比較有不錯的準確性。



圖三十七 4-氯苯乙烯  $1^1_0$  的振動模式，白色的點代表碳原子，紅色的點代表氯原子，藍色的點代表氫原子，黑色的點代表原子移動後的位置

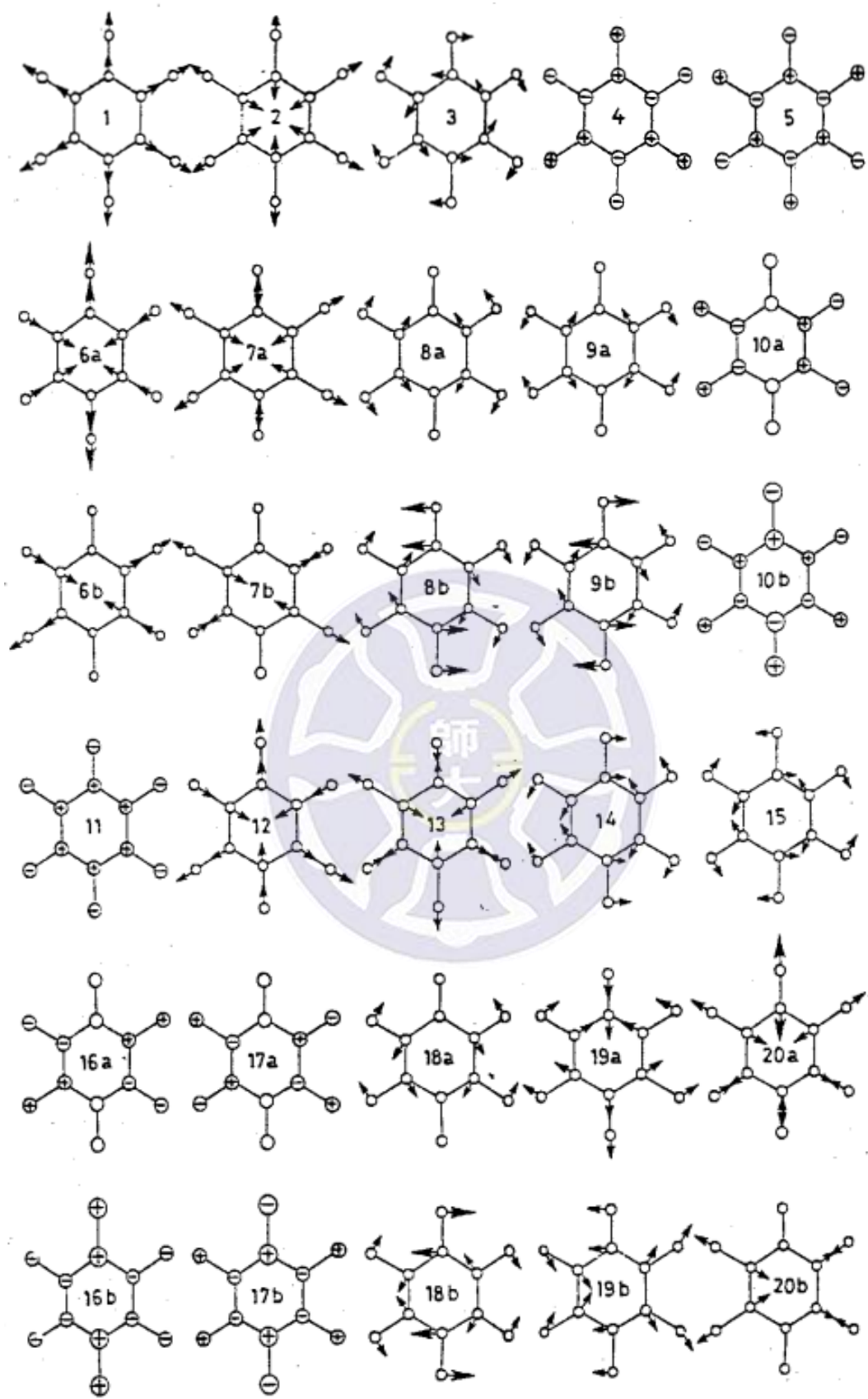
光譜判定步驟如下：

- a. 先決定出分子的所有振動模式總數，非線性分子為  $3N-6$ ， $N$  為原子的個數，4-氯苯乙烯共  $3 \times 16 - 6 = 42$  個振動模式，其中  $3 \times 12 - 6 = 30$  個振動模式為苯環上的運動，其餘 12 個則為取代基的振動。
- b. Varsanyi 所著的 "Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives" [86] 中整理了數百種分子的基態振動頻率。包含苯的 30 種振動模式，如圖三十八所示，以及各種苯環衍生物的數種振動模式及頻率，4-氯苯乙烯依照其定義分類為一輕

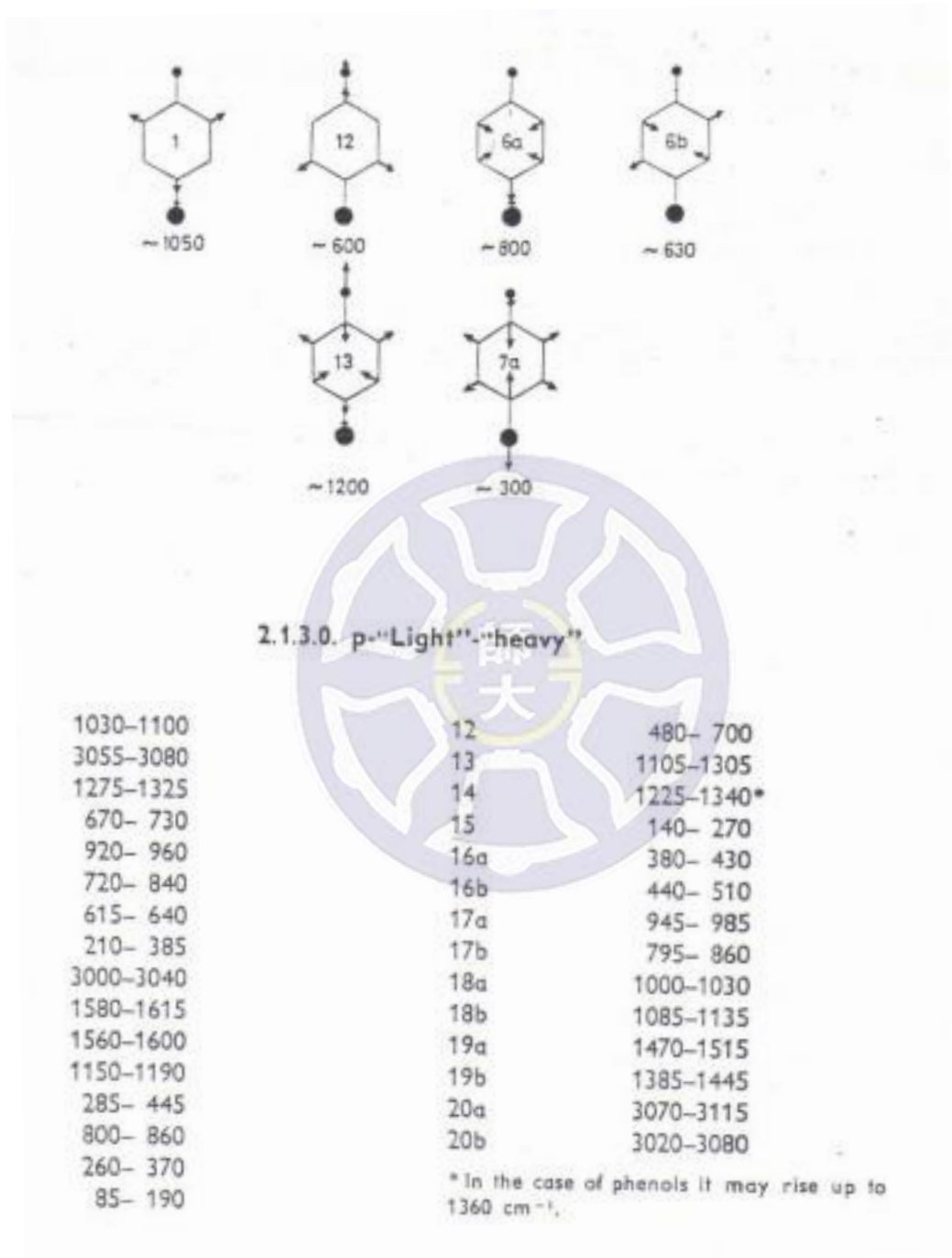


一重的對位分子(p-“light”-“heavy”)，輕的取代基是指除了 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{NSO}$ 之外，與苯環相接的第一個原子其原子量小於 25 的取代基，圖三十九即為此類分子的振動模式，因此利用這些資訊及相似分子的振動模式與計算得到的基態振動模式作比較可完成基態的指派工作。

- c. 基態的指派工作完成之後，因激發態及離子態各個振動態的振動情況與基態的很類似，振動頻率不會相差太大，故可以互相比較後完成激發態及離子態的指派工作，表二為 4-氯苯乙烯的理論計算數值與實驗數值比較。
- d. 經上述三步驟，2C-R2PI 所得到的激發態振動頻率及 MATI 得到的離子態振動頻率再與指派的結果比較，以更加確定常見之活性較大振動模式是否有觀察到，亦可確定與苯環無關之取代基振動模式，得知 4-氯苯乙烯的光譜圖上每根譜峰是何種運動。



圖三十八 苯環的三十種振動模式



圖三十九 取代基分別為一輕一重且為對位的苯環分子各振動頻率的範圍

表二 4-氯苯乙烯在 S0、S1、及 D0 的振動頻率、理論計算

B3LYP/6-311++G(d,p)、光譜判定及運動模式描述。

Cl <sup>35</sup>						Cl <sup>37</sup>						Approximate description <sup>a</sup>
S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		D <sub>0</sub>		S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		D <sub>0</sub>		
Exp.	Cal. <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Cal. <sup>d</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Cal. <sup>e</sup>	Exp.	Cal. <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Cal. <sup>d</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Cal. <sup>e</sup>	
In-plane ring modes												
	3223		3252		3172		3224		3252		3172	v(=CH <sub>2</sub> ) asym.
	3201		3225		3136		3201		3225		3136	20b, v(ring-H)
	3199		3217		3134		3200		3217		3134	20a, v(ring-H)
	3181		3190		3124		3181		3190		3124	v(ring-H)
	3167		3168		3113		3168		3168		3113	v(ring-H)
	3142		3162		3088		3143		3162		3088	7b, v(=CH <sub>2</sub> ) sym.
	3132		3154		3077		3132		3154		3077	2, v(ring-H)
	1685		1558		1608		1685		1558		1608	v(ring-vinyl)
	1631		1493		1534		1632		1493		1534	19a, v(CC)
	1601		1484		1457		1602		1484		1457	8a, v(CC)
	1552		1466		1461		1522		1466		1461	β(=CH <sub>2</sub> ) sym.
	1461		1439		1447		1461		1439		1447	8b, v(CC)
	1426		1417		1418		1427		1417		1418	19b, v(CC)
	1351		1343		1319		1352		1343		1319	18b, β(CC); β(ring-H)
	1321		1304		1287		1324		1304		1287	3, β(ring-H)
	1312		1250		1273		1313		1250		1273	13, v(ring-H)
	1225	1203	1228		1226		1226	1203	1228		1226	6b <sup>2</sup> <sub>0</sub> , β(CCC)
	1202	1159	1160		1187		1202	1159	1160		1187	9a, β(CCC), β(ring-H)
	1134		1129		1124		1135		1129		1124	14, v(CC), β(ring-H)
	1102	1063	1063		1015		1102	1063	1063		1015	1, β(CCC)
	1048	1045	1009		1084		1049	1045	1009		1084	β(=CH <sub>2</sub> ) asym.
	1026	963	970		979		1027	963	970		979	12, β(CCC)
	802	772	776	781	784		652	772	776	781	784	6a, β(CCC)
	648	629	629		639		648	629	629		639	6b, β(CCC)
	633		596		596		631		596		596	β(CCC)
	506		499		498		506		499		498	β(C=C)
	362		349		359		358		349		359	7a, v(ring-H)
	311		308		310		309		308		310	9b, β(ring-Cl), β(ring-H)
	189	198	198		199		188	198	198		199	15, β(vinyl)

### Out-of-plane ring modes

1027	931	1017	1028	931	1017	17a, $\gamma$ (ring-H)		
974	891	1003	975	892	1003	5, $\gamma$ (ring-H)		
960	865	992	960	865	993	10a, $\gamma$ (ring-H)		
933	790	974	934	790	975	$\gamma$ (ring-H)		
854	711	860	855	712	861	17b, $\gamma$ (ring-H)		
829	680	809	829	680	809	4, $\gamma$ (CCC)		
757	545	743	757	545	744	$\gamma$ (ring-H)		
652	475	573	652	475	573	16b, $\gamma$ (CCC)		
473	381	451	473	381	452	$\gamma$ (CCC)		
415	318	380	382	415	319	380	383	16a, $\gamma$ (CCC)
298	210	208	263	298	210	208	263	$\gamma$ (ring—vinyl)
124	159	144	123	160	145	$\gamma$ (ring—vinyl)		
44	30	48	68	43	30	48	68	11, $\gamma$ (CH) $\gamma$ (C=C)

<sup>a</sup>  $\nu$ — stretching,  $\beta$ — in-plane bending,  $\gamma$ — out-of-plane bending,  $\delta$ — in-plane substituent bending.

<sup>b</sup> Restricted B3LYP/6-311G(d,p) calculation for  $S_0$  state are presented without scaling.

<sup>c</sup> This work.

<sup>d</sup> Restricted B3LYP/6-311G(d,p) calculation for  $S_1$  state are scaled by 1.00

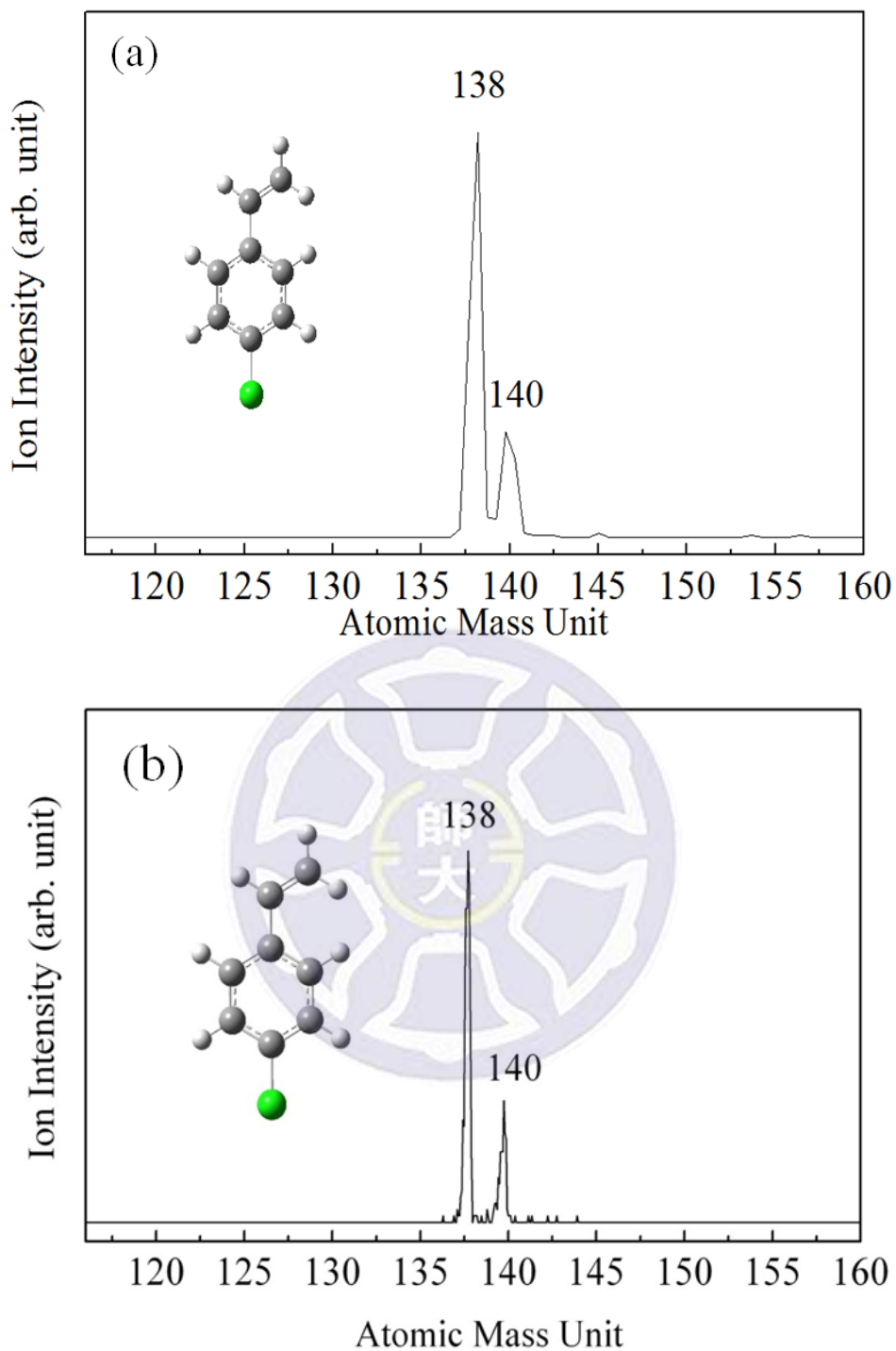
<sup>e</sup> Unrestricted B3LYP/6-311G(d,p) calculation for  $D_0$  state are scaled by 0.98

## 第六章 實驗結果

### 6-1. 質譜

每一種分子都有其獨特的振動能階，只有在吸收特定的雷射能量下，分子跳至第一電子激發態的共振能階後，因具有較長的生命期才可繼續吸收第二個光子而游離，故可藉由將雷射光調至不同波長來區別不同的分子，但對於4-氯苯乙烯的同位素 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{Cl}$ 而言，因其振動能階幾乎相同，所以在相同的雷射波長會同時游離，欲分辨此兩者，可利用質譜儀中的通道訊號收集器MCS， $1\text{bin} = 40\text{ ns}$ 時會發現有兩個峰，但卻無法將其清楚分開，如圖四十(a)所示，接著調整為 $1\text{bin} = 5\text{ ns}$ ，則可以如圖四十(b)所示，將 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{Cl}$ 的訊號清楚分開，從U2-U3電場開啟將雷德堡態的中性分子游離至MCP偵測到離子訊號為分子的飛行時間， $^{35}\text{Cl}$ 的飛行時間為 $33.35\ \mu\text{s}$ ， $^{37}\text{Cl}$ 的飛行時間為 $33.51\ \mu\text{s}$ ，兩者相差 $160\text{ ns}$ ，且兩者各別離子訊號的積分轉成光譜時， $^{37}\text{Cl}$ 和 $^{35}\text{Cl}$ 的訊號強度比約為三分之一，顯示兩者化學樣品的比例，與一般報導的此二同位素存在自然界的比例接近。





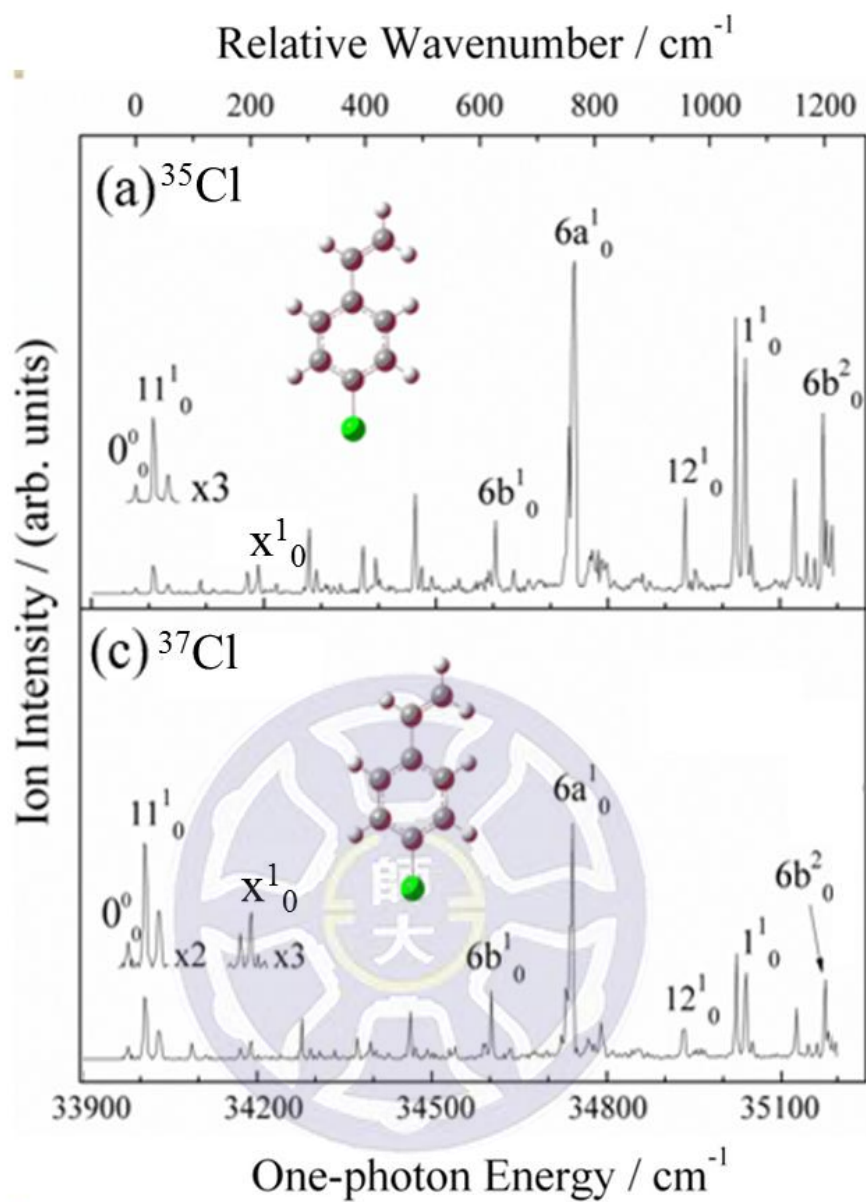
圖四十 (a) 1bin = 40 ns, (b) 1bin = 5 ns, 4-氯苯乙烯在雷射波長 294.05 nm得到的質譜

## 6-2. 第一電子激發態振動光譜

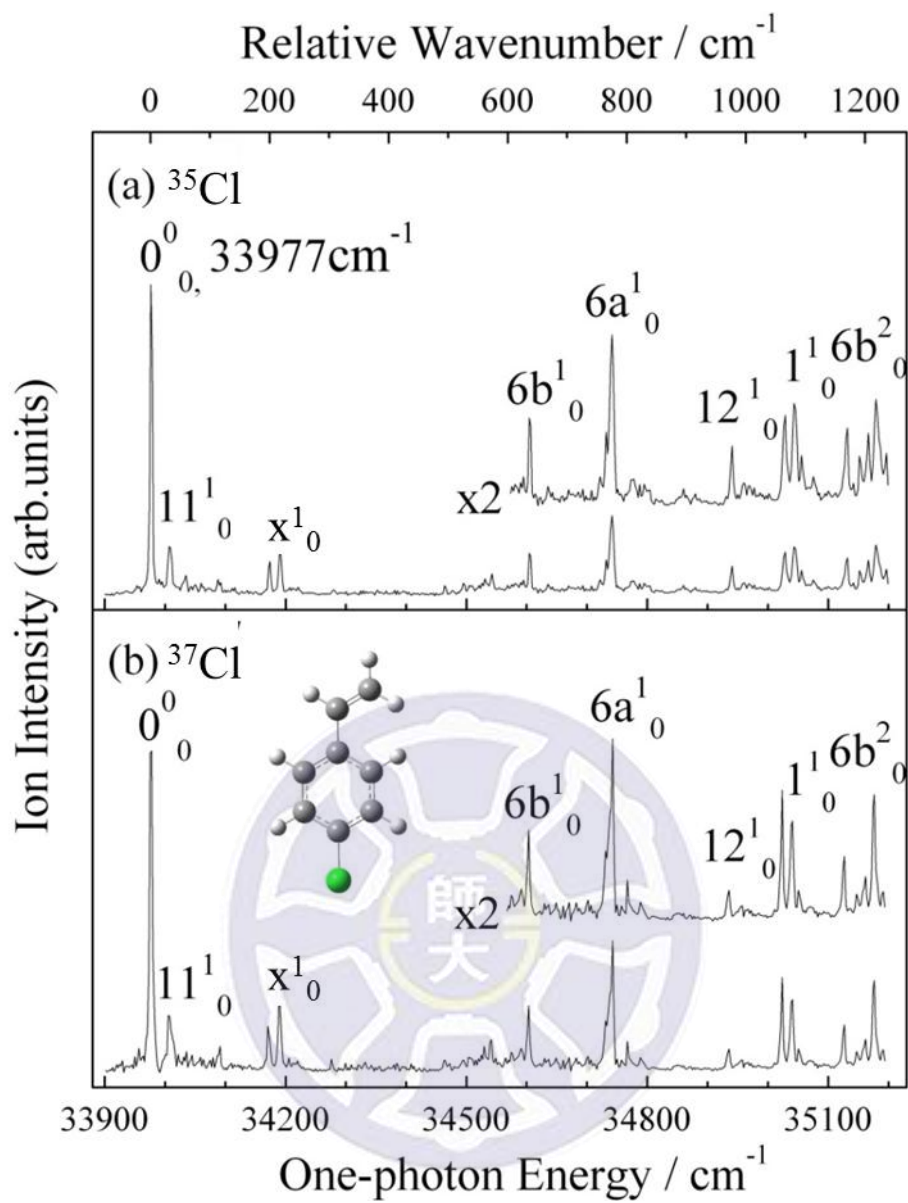
圖四十一(a)與(b)分別為4-氯苯乙烯的同位素 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{C}$ 所得的光譜，為1C-R2PI方法得到的振動光譜，僅一道雷射光進行範圍掃描；圖四十二為2C-R2PI所得的振動光譜，第一道雷射進行掃描、第二道雷射固定在293.91 nm，我們可以很明顯地發現1C-R2PI光譜較為雜亂，此是因為吸收相同的兩光子上去後，能量超過游離能過大，而且並無法得到完整資訊，故我們利用2C-R2PI所得的振動光譜來進行光譜指派工作。

圖四十二(a)與(b)分別為由4-氯苯乙烯的同位素 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{C}$ 所得的光譜，光譜能量最低的譜峰為從基態至第一電子激發態的零振動態 $S_10_0$ 所需要的躍遷能量，此能量為 $33\,977 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ，而X軸表示以 $S_10_0$ 為基準，單位為波數，其他譜峰相對於 $S_10_0$ 的大小為振動模式的振動頻率；Y軸表示相對離子強度。搭配理論計算輔助標定譜峰，利用B3LYP/6-311++G(d,p)的計算方式得到激發態各個振動模式及振動頻率，並加註振動模式描述及Wilson notation， $n^{v'}$ 代表某一振動模式從基態的 $v''$ 躍遷到第一電子激發態的 $v'$ ，修正因數為1，完整的振動光譜標定工作記錄於表三中。

由 4-氯苯乙烯的光譜表示，相對於  $S_10^0_0$  的位移為 629、772、963、1063、1159  $\text{cm}^{-1}$  者分別標定為  $6b^1_0$ 、 $6a^1_0$ 、 $12^1_0$ 、 $1^1_0$ 、 $9a^1_0$  振動模式，主要是環上碳碳鍵的平面彎曲運動(bending, in-plane ring deformation)；相對於  $S_10^0_0$  的位移為 198、1045  $\text{cm}^{-1}$  者分別標定為  $15^1_0$ 、 $Y^1_0$  振動模式， $15^1_0$ 、 $Y^1_0$  為環和乙烯基碳碳鍵的平面彎曲運動(bending, in-plane ring-vinyl deformation)；相對於  $S_10^0_0$  的位移為 30、210  $\text{cm}^{-1}$  者分別標定為  $11^1_0$ 、 $X^1_0$  振動模式，主要是非平面彎曲運動(bending, out-plane deformation)， $11^1_0$  為環的碳氫鍵的非平面彎曲運動， $X^1_0$  為環 - 乙烯基鍵的非平面彎曲運動，從上述我們可以發現顯性譜峰和平面及非平面的振動有關，而平面振動的訊號強度較大，圖四十三為顯性譜峰振動模式中原子之間運動情況。



圖四十一 4-氯苯乙烯藉由單色共振雙光子游離法所得的振動光譜圖



圖四十二 4-氯苯乙烯藉由雙色共振雙光子游離法所得的振動光譜

圖

表三  $^{35}\text{Cl}$  及  $^{37}\text{Cl}$ -4-氯苯乙烯的振動光譜中所觀察到的譜峰頻率<sup>a</sup>

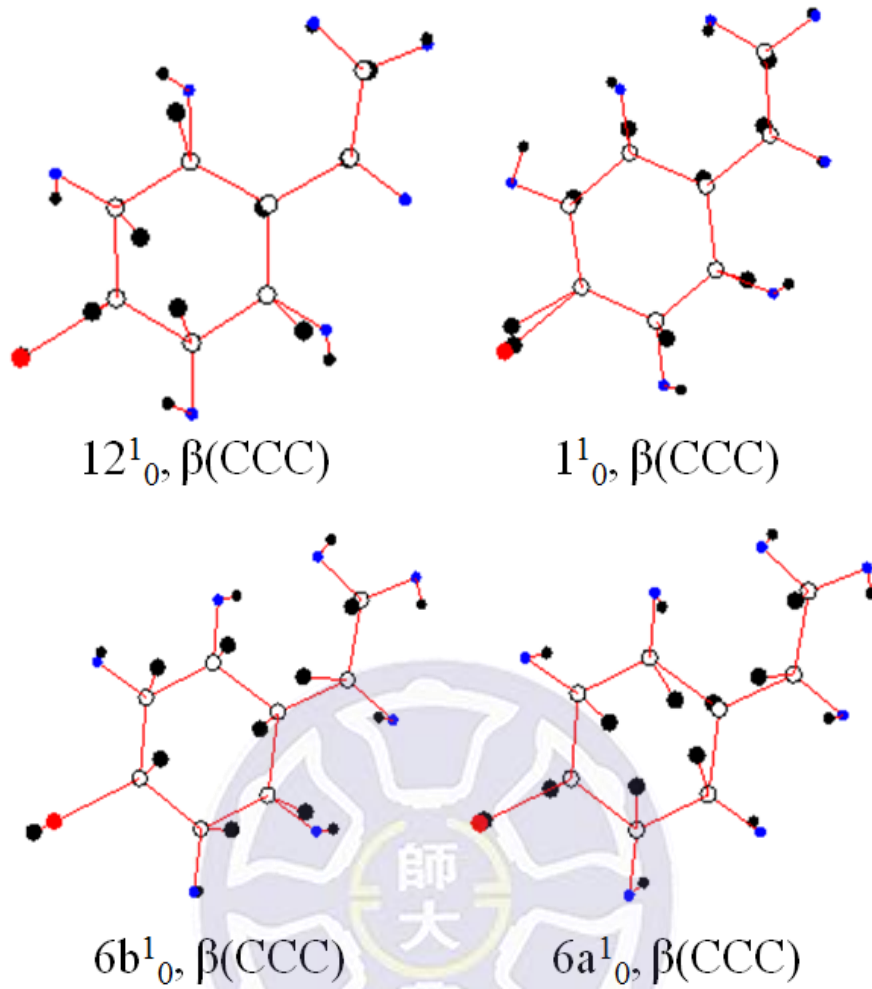
、理論計算數值<sup>b</sup>、光譜指派及運動模式概述<sup>c</sup>

$^{35}\text{Cl}$		$^{37}\text{Cl}$		Assignment and approximate description <sup>c</sup>
Exp. <sup>a</sup>	Cal. <sup>b</sup>	Exp. <sup>a</sup>	Cal. <sup>b</sup>	
30	48	30	48	11 <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\gamma$ (ring-vinyl)
198	198	198	198	15 <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (ring-vinyl), $\beta$ (ring-Cl)
210	208	210	208	X <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\gamma$ (vinyl)
629	629	629	629	6b <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (CCC)
772	776	772	776	6a <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (CCC)
963	970	963	970	12 <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (CCC)
1045	1009	1045	1009	Y <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (vinyl) asym.
1063	1063	1063	1063	1 <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (CCC)
1159	1160	1159	1160	9a <sup>1</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (ring-H)
1203	1228	1203	1228	6b <sup>2</sup> <sub>0</sub> , $\beta$ (CCC)

<sup>a</sup> 實驗數值是相對於零振動態  $S_10^0_0(33\ 977\ \text{cm}^{-1})$  的數值，計算值則是以 B3LYP/6-311++G(d,p) 為基底函數計算得到的頻率再乘以 1 的數值

<sup>b</sup>  $\beta$  代表平面彎曲運動 (in-plane bending) ;  $\gamma$  代表非平面彎曲運動 (out-of-plane bending)

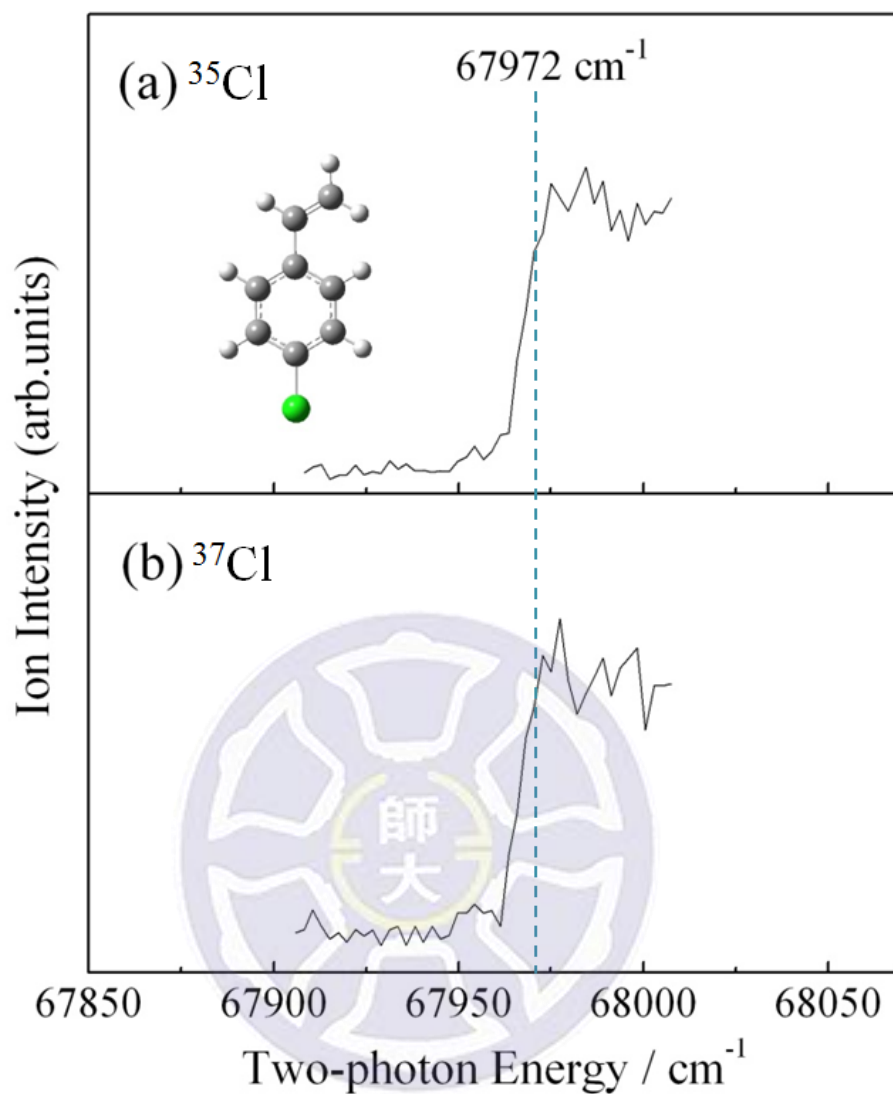




圖四十三 4-氯苯乙烯於第一電子激發態振動模式，白點為碳、紅點為氯、藍點為氫、黑點為位移位置

### 6-3. 光游離效率曲線(photonionization efficiency curve, PIE curve)

在進行MATI之前，我們先以 $S_10^0$  ( $33\ 977\ \text{cm}^{-1}$ )為中間態，改變第二道雷射的波長，進行2C-R2PI光譜掃描，以獲得4-氯苯乙烯的游離能位置，如圖四十四(a)及(b)所示分別為 $^{35}\text{Cl}$ 及 $^{37}\text{Cl}$ -4-氯苯乙烯的光游離效率曲線，X軸是兩道雷射的能量總和，因第一道雷射能量固定，所以我們可以看成是第二道雷射的能量與離子強度變化圖，從圖中我們可以看到接近游離能時，離子訊號呈現階梯式上升。第二道雷射與第一雷射的能量總和小於游離能時，吸收此不同的兩光子並無法使分子游離，而吸收第一道雷射兩光子的能量小於游離能( $E_2 > E_1$ )，導致在兩道雷射能量到達游離能前離子訊號微弱；當二道雷射的能量開始接近游離能時，增加了雷德堡態的分子經電場游離後產生的離子訊號，故離子訊號大幅提升；而當第二道雷射能量超過游離能時，分子吸收兩道雷射光子，將使得分子直接游離，所以均為直接離子的訊號，故在游離能以後維持在一高離子訊號的狀態，而我們取接近高能量端為游離能，所得4-氯苯乙烯游離能為 $67\ 972 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$ ，造成測量不準的原因主要來自於雷射能量的不準度、直接離子動能分佈以及史塔克效應造成游離能下降。



圖四十四 4-氯苯乙烯的光游離效率曲線

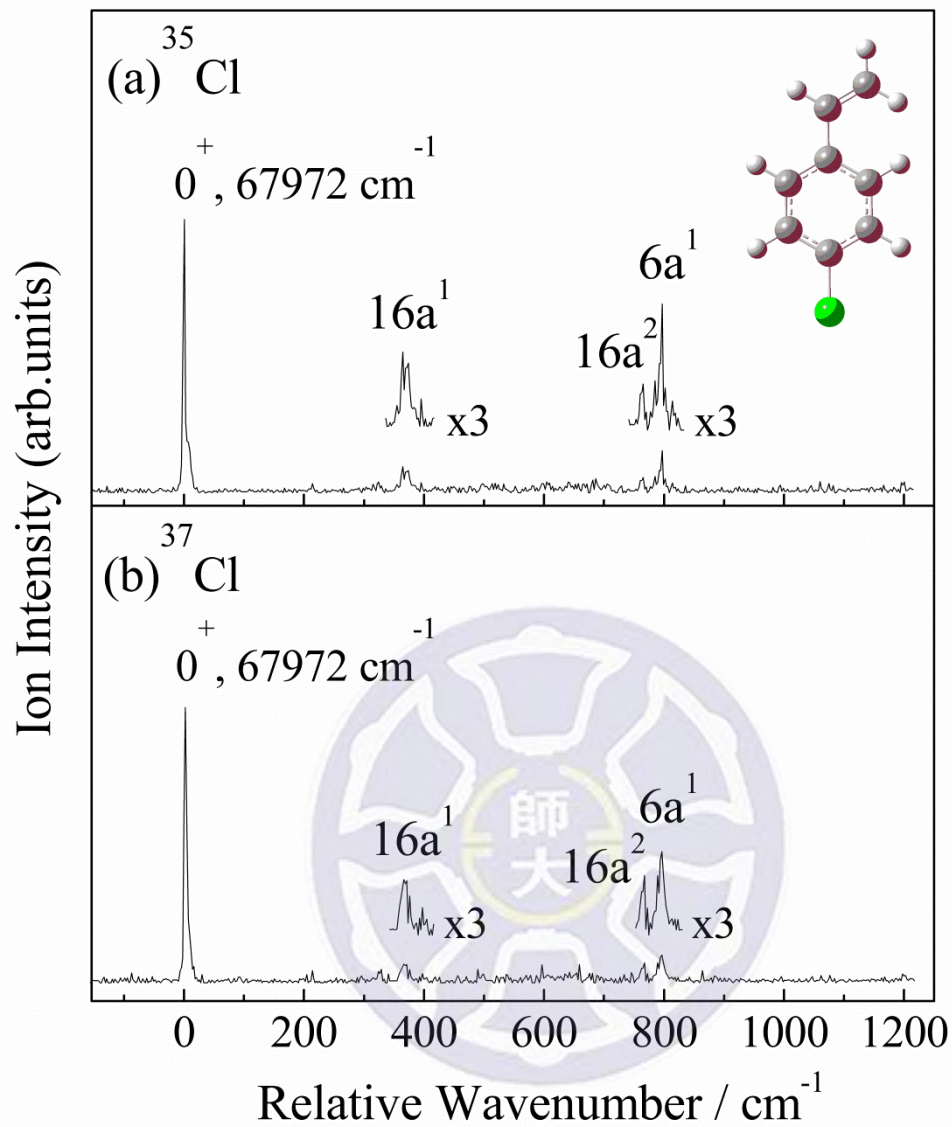
#### 6-4. 質量解析臨界游離光譜(MATI)

紀錄游離能後，開啟遲滯電場 U1 進行 MATI 實驗，由雷射光與分子作用後數奈秒開啟 U1 電場，U1 電場用於排除直接離子訊號，篩選雷德堡態分子，可精確地量測到絕熱游離能。當兩道雷射總和低於游離能時，由第一道雷射吸收之過量能量多光子游離的雜訊會被 U1 拉掉，拉走直接離子，故訊號幾乎為零；當掃描第二道雷射逼近游離能時，雷德堡態分子因為保持電中性不受 U1 影響繼續飛行，經 U2-U3 電場游離後產生離子訊號；當第二道雷射能量超過游離能時，1C-R2PI 及 2C-R2PI 產生之直接離子都會被 U1 拉走，所以在此區域離子訊號會再度下降。我們在決定游離能時，除了考慮兩台雷射的波長校正外，U1 電場所產生的 Stark effect 會使得游離能下降，要再加上  $4F^{1/2} \text{ cm}^{-1}$  的修正值，本實驗使用的 U1 脈衝電場為  $-1 \text{ V/cm}$ ，因此再加上  $4 \text{ cm}^{-1}$  的修正值，且 MATI 光譜所測得的信號來自於處於高雷德堡態的分子，所以譜峰的最高點實際上略低於游離能，因此我們選擇譜峰的高能量處作為游離能，一般將游離能定在譜峰高度 1/3 到 1/4 的高能量處，根據此方法得到的游離能為  $67\,972 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，與 PIE 實驗相符，換算成電子伏特為  $8.4275 \pm 0.0006 \text{ eV}$ 。

圖四十五為(a)  $^{35}\text{Cl}$ 及(b)  $^{37}\text{Cl}$ -4-氯苯乙炔經由 $S_10_0$ 為中間態所得到的MATI光譜，X軸以振動零點能態為基準，單位為波數；Y軸表示相對離子強度。相對於 $D_00^+$ ，位移380、781  $\text{cm}^{-1}$ 處分別為 $16a^1$ 、 $6a^1$ 的振動， $16a^1$ 為非平面彎曲運動(bending, out-plane deformation)。

比較 $^{35}\text{Cl}$ 及 $^{37}\text{Cl}$ -4-氯苯乙炔的MATI光譜可以發現得到的 $^{37}\text{Cl}$ 的MATI光譜訊雜比 $^{35}\text{Cl}$ 來得差， $^{35}\text{Cl}$ 與 $^{37}\text{Cl}$ 離子訊號比例約為3:1，這是因為 $^{37}\text{Cl}$ 的量比 $^{35}\text{Cl}$ 少，能夠到達中間態並游離的分子也少，所得到的MATI訊號也較弱。





圖四十五 4-氯苯乙烯的質量解析臨界游離光譜圖，以 $S_10^0$  ( $33\,977 \text{ cm}^{-1}$ )為中間態



## 第七章 結果討論

### 7-1. 電子躍遷能量及游離能

由實驗結果及理論計算得知， $^{35}\text{Cl}$  及  $^{37}\text{Cl}$  異構物擁有近乎相同的第一電子躍遷能，考慮光譜解析度極限， $E_1$  及 IE 分別有  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  及  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  的測量不準度，且大部分的分子運動與氯原子較無關聯性，可得知原子的同位素效應影響並不顯著。

將 4-氯苯乙烯的實驗結果與理論計算作比對，如表四所示，可觀察到 HF 方法與實驗值差異較大，在  $E_1$  的部分高估了 25 % 之多，然而卻低估了 IE 大約 17 %，因為 HF 方法沒有考慮法自旋電子間交互作用，忽略了電子間關聯性；比較之下，B3LYP 與 B3PW91 計算方法考慮了多電子系統的電子關聯性，與實驗結果較相近，誤差值皆在 5 % 內，可顯示密度泛函理論的模擬物理模型更趨近於真實系統，較適合用來估計  $E_1$  和 IE。

表四 4-氯苯乙烯實驗測量值  $E_1$  及 IE 與不同計算方法結果比較

Method	$E_1(\text{cm}^{-1})$	Dev.(%)
2C-R2PI experiment	$33\,977 \pm 2$	
HF/6-311++G(d,p)	42 593	25.4
B3LYP/6-311++G(d,p)	33 812	- 0.5
B3PW91/6-311++G(d,p)	34 242	0.8

Method	IE( $\text{cm}^{-1}$ )	Dev.(%)
MATI experiment	$67\,972 \pm 5$	
HF/6-311++G(d,p)	56 471	-16.9
B3LYP/6-311++G(d,p)	65 461	- 3.7
B3PW91/6-311++G(d,p)	65 649	- 3.4

在苯環上接鹵素及乙烯基形成之衍生物與苯相比會出現吸收能量紅移或藍移的現象，此現象可由兩作用機制說明：

- (1) 誘導效應：因鹵素電負度較高，可利用與苯環間的  $\sigma$  鍵分散環上電子密度。
- (2) 共振效應：鹵素原子的 p 軌域與苯環上之  $\pi$  軌域產生重疊(overlap)，此效應同樣可以分散苯環上之電子密度；而乙烯基則是具有  $\pi$  軌域可與苯環產生共振作用，對於分散苯環上之電子密度效果更好。

表五分別列出苯[74]、氯苯[75]、苯乙烯[24]、順-3-氯苯乙烯[28]、反-3-氯苯乙烯[28]及 4-氯苯乙烯的第一激發態電子躍遷能( $E_1$ )及游離能(IE)。可由表中發現，對於第一激發態電子躍遷能，苯加入氯取代基會發生紅移現象，因苯環處於激發態時，呈現不穩定的反鍵結的膨脹狀態，氯原子可藉由共振效應穩定苯環，能量降低，產生紅位移；而乙烯基亦可利用共振效應與苯環的共振，穩定苯環，能量降低產生紅位移。在苯與氯苯、苯與苯乙烯及苯與 4-氯苯乙烯之間，我們發現存在著添加規則(additivity rule)， $-1039 + (-3326) = -4365 \text{ cm}^{-1}$ ，與 4-氯苯乙烯的  $E_1(-4110 \text{ cm}^{-1})$  相近，也說明在此結構中取代基乙烯和氯之間的作用力是微弱的。

我們也發現，當取代基為拉電子基時(例如: -Cl)，與苯乙烯

相比，其  $D_0 \leftarrow S_1$  躍遷通常會有藍移發生，原因為  $D_0 \leftarrow S_1$  躍遷會將分子上的電子游離至無窮遠處，而拉電子基經由誘導效應拉電子，造成分子必須吸收更高能量來將電子游離， $D_0 \leftarrow S_1$  躍遷能會出現藍移現象；相反的，我們可推測在加入推電子基時，推電子基釋放電子密度，吸收較少能量即可讓電子游離，所以  $D_0 \leftarrow S_1$  躍遷能會出現紅移現象。表六分別列出苯乙烯[24]、順-3-氯苯乙烯[28]、反-3-氯苯乙烯[28]的第一激發態電子躍遷能( $E_1$ )及游離能(IE)。可觀察到，4-氯苯乙烯、順-3-氯苯乙烯及反-3-氯苯乙烯之  $E_2(D_0 \leftarrow S_1)$ ，在加入氯原子之後，皆發生藍位移現象，即可驗證氯原子對於分子的誘導拉電子效應。

表五 4-氯苯乙烯及其他相關分子的第一電子激發態躍遷能量( $E_1$ )、游離能(IE)和相對於苯的能量位移(單位  $\text{cm}^{-1}$ )

Molecule	$E_1$	$\delta E_1$	$E_2$	$\delta E_2$	IE	$\delta \text{IE}$
benzene <sup>a</sup>	38086	0	36471	0	74557	0
chlorobenzene <sup>b</sup>	37047	-1039	36123	-348	73170	-1387
styrene <sup>c</sup>	34760	-3326	33510	-2961	68270	-6287
<i>cis</i> -3-chlorostyrene <sup>d</sup>	33766	-4320	35935	-536	69701	-4856
<i>trans</i> -3-chlorostyrene <sup>d</sup>	34061	-4025	35510	-961	69571	-4986
4-chlorostyrene <sup>e</sup>	33977	-4110	33990	-2481	67972	-6585

$\delta E_1$ ,  $\delta E_2$ , 和  $\delta \text{IE}$  分別為相關分子之  $E_1$ ,  $E_2$  和 IE 相對於苯的能量位移

<sup>a</sup> [74]

<sup>b</sup> [75].

<sup>c</sup> [24].

<sup>d</sup> [26].

<sup>e</sup> 本次實驗

表六 4-氯苯乙烯及其他相關分子的第一電子激發態躍遷能量( $E_1$ )、游離能(IE)和相對於苯乙烯的能量位移(單位  $\text{cm}^{-1}$ )

Molecule	$E_1$	$\delta E_1$	$E_2$	$\delta E_2$	IE	$\delta \text{IE}$
styrene <sup>a</sup>	34760	0	33510	0	68270	0
<i>cis</i> -3-chlorostyrene <sup>b</sup>	33766	-994	35935	2425	69701	1431
<i>trans</i> -3-chlorostyrene <sup>b</sup>	34061	-699	35510	2000	69571	1301
4-chlorostyrene <sup>c</sup>	33977	-783	33990	480	67972	-298

$\delta E_1$ ,  $\delta E_2$ , 和  $\delta \text{IE}$  分別為相關分子之  $E_1$ ,  $E_2$  和 IE 相對於苯乙烯的能量位移

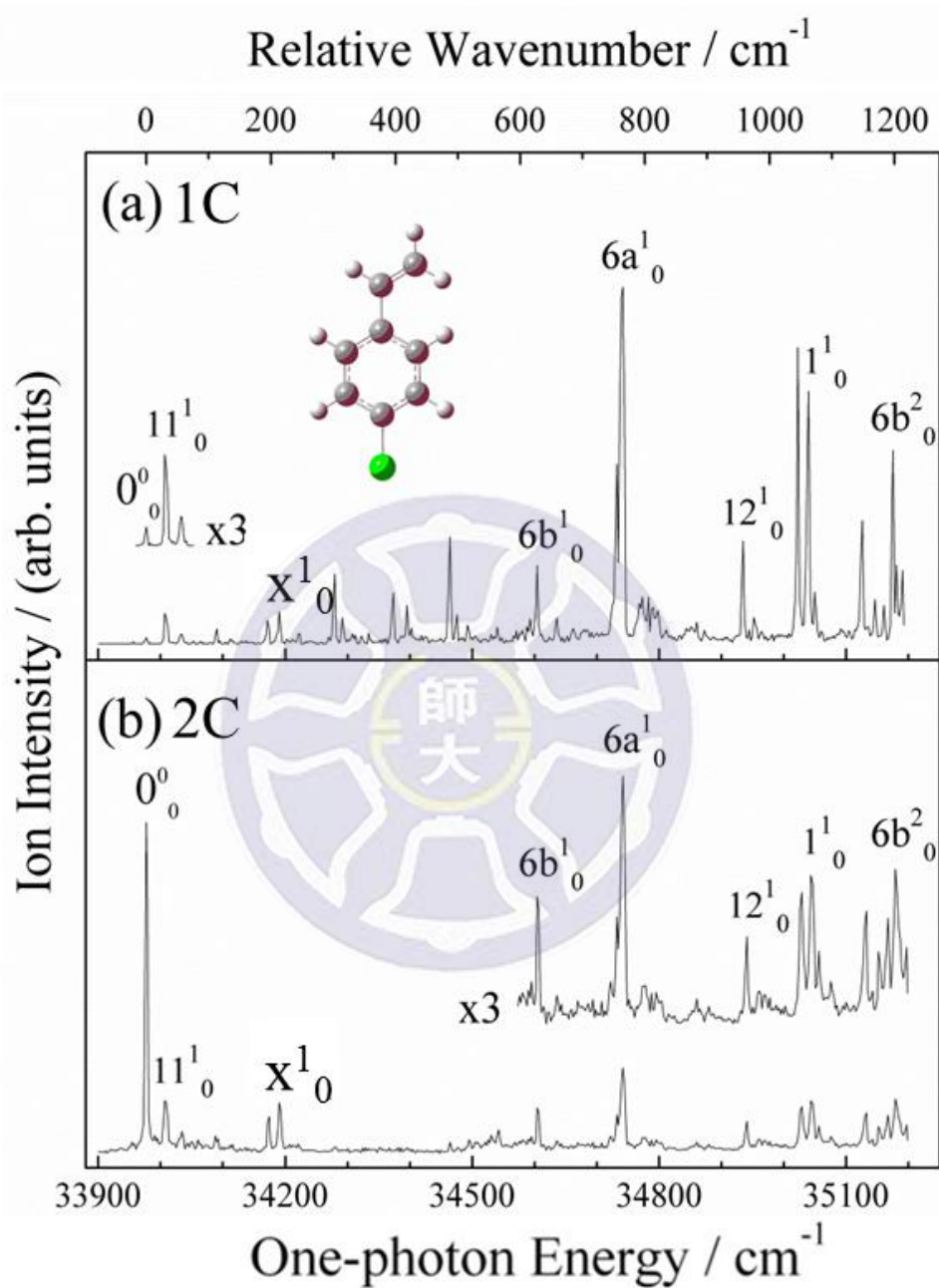
<sup>a</sup> [24].

<sup>b</sup> [26].

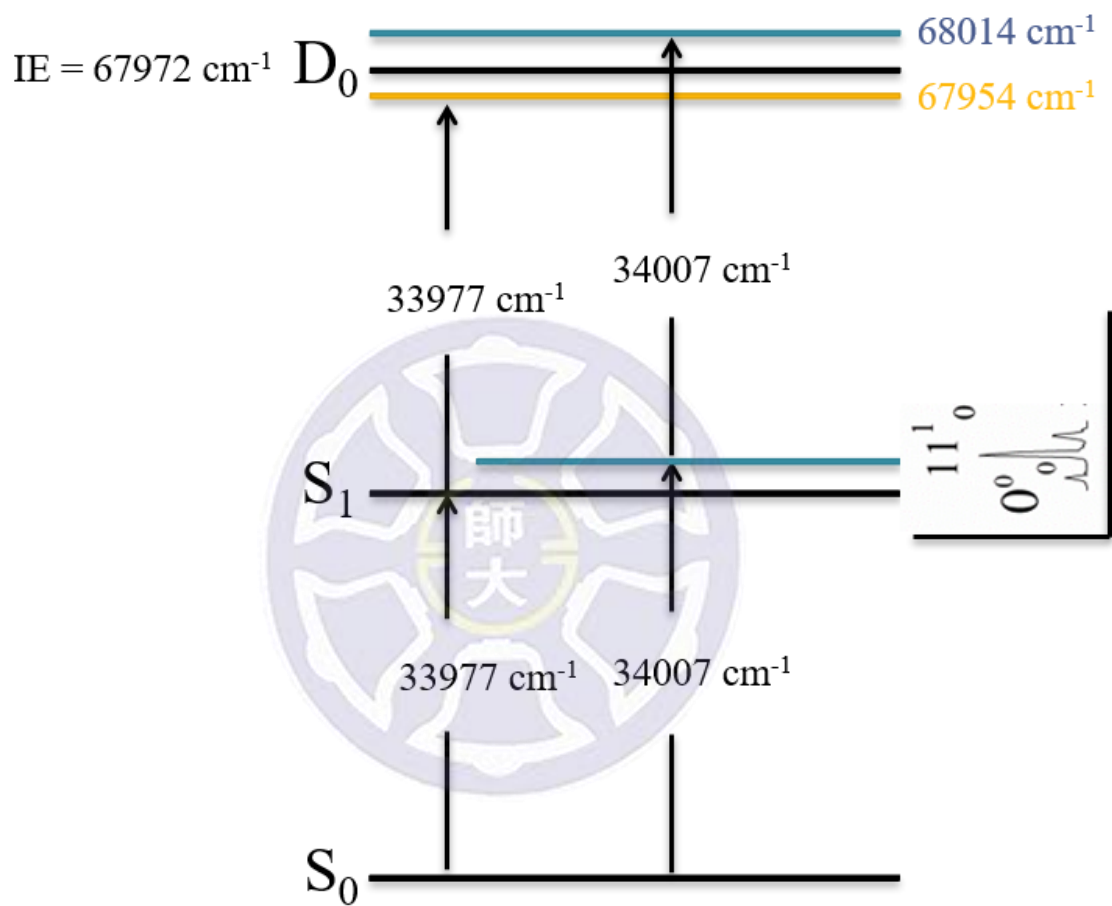
<sup>c</sup> 本次實驗

本實驗利用 1C-R2PI 與 2C-R2PI 第一激發態光譜比較，2C-R2PI 方法除了能獲得完整光譜資訊外，因多餘的能量較少，在解析度方面也比 1C-R2PI 高，如圖四十六所示，X 軸上方表示以  $S_10_0$  為基準，單位為波數，其他譜峰相對於  $S_10_0$  (雷射波長 294.32 nm 換算能量為  $33977\text{ cm}^{-1}$ ) 的大小為振動模式的振動頻率，下方為單光子絕對能量，單位為波數；Y 軸表示相對離子強度。觀察此兩種方法得到的光譜，在 1C-R2PI 中並未得到  $S_10_0$  譜峰，但可得到  $11^1_0$  (雷射波長 294.05 nm 換算能量為  $34007\text{ cm}^{-1}$ ) 及其它振動態；相對在 2C-R2PI 光譜中可看到明顯的  $S_10_0$  譜峰以及其它振動態，圖四十七為 4-氯苯乙烯 1C-R2PI 實驗能階示意圖，此現象可藉由圖四十七來說明之，MATI 實驗結果得知 4-氯苯乙烯之精確游離能為  $67\,972\text{ cm}^{-1}$ ，由於兩倍的  $S_10_0$  ( $67\,954\text{ cm}^{-1}$ ，圖中黃色線) 小於游離能，能量太小，所以在 1C-R2PI 光譜中無法得到  $S_10_0$  譜峰；相對的兩倍的  $11^1_0$  ( $68\,014\text{ cm}^{-1}$ ，圖中藍色線) 大於游離能，故可於 1C-R2PI 光譜中觀察到  $11^1_0$  以及其它振動態，雖 1C-R2PI 光譜因多餘能量太大造成解析度較低，但我們可以利用 1C-R2PI 及 2C-R2PI 方法比較，並預測 4-氯苯乙烯游離能存在的範圍，更加確定游離能位置，亦說明必須使用高解析度的儀器才能分離此兩譜峰，精確地量測能量。





圖四十六 4-氯苯乙烯(a)1C-R2PI (b)2C-P2PI

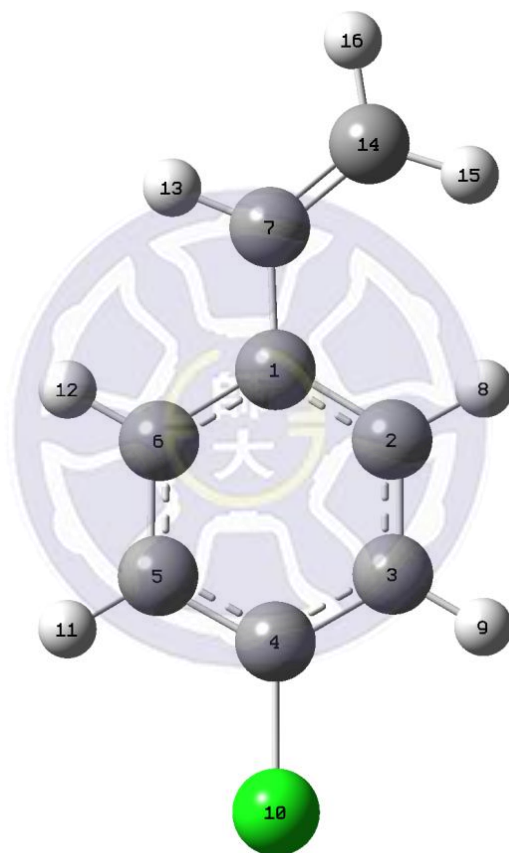


圖四十七 4-氯苯乙烯 1C-R2PI 實驗能階示意圖

## 7-2. 分子構型與分子振動

4-氯苯乙烯屬於  $C_s(C_{1h})$  對稱，有 42 個振動模式，有 29 個平面運動，13 個非平面運動，而在第一電子激發態光譜中所觀察到顯性運動也大多是平面運動，非平面運動較少，其中原因為在  $S_1 \leftarrow S_0$  電子躍遷過程主要是苯環上  $\pi$  電子激發至  $\pi^*$  反鍵結軌域，此時激發態分子的結構會改變，分子會變得較膨脹，文獻[87-90]有類似探討，原因可搭配理論計算來探討，表七為利用 HF、B3PW91 及 B3LYP 計算方法配合 6-311++(d,p) basis set，記錄不同狀態 4-氯苯乙烯的環上碳碳鍵長變化及節點數(nodes)，碳碳鍵長可由  $S_0$ 、 $S_1$  及  $D_0$  狀態計算最佳化結構中取得，以 HF 方法來說明，在  $S_0$ 、 $S_1$  及  $D_0$  狀態下，1 號碳到 4 號碳(C1-C4)距離分別為 2.783、2.805 及 2.788 Å，可觀察到碳碳鍵長在  $S_1$  狀態時明顯增加；而節點數(nodes)則是利用 B3LYP 方法，對於  $S_0$ 、 $S_1$  及  $D_0$  狀態之最佳化結構中的最高佔據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能階做分子電子雲分佈計算，計算結果可由圖四十八表示，4-氯苯乙烯處於不同電子態時的電子雲分佈示意圖，黃色標記為碳的位置，電子雲分佈即為波函數(wave function)計算電子分佈結果，波函數有正負號區別，僅為方向性不同，可由圖中紅色及綠色電子雲表示，方向性不同的電子雲間存在著電子斥力(electric

repulsion), 且中間具有電子出現機率為零的點, 我們稱為節點 (node), 可觀察到分子處於  $S_0$  狀態時, 僅有 3 個節點數(電子出現機率為零的點);  $S_1$  狀態時, 節點數增加為 6 個, 導致分子在  $S_1$  時會明顯膨脹;  $D_0$  狀態時為 3 個節點數, 分子由膨脹狀態( $S_1$  狀態) 恢復。



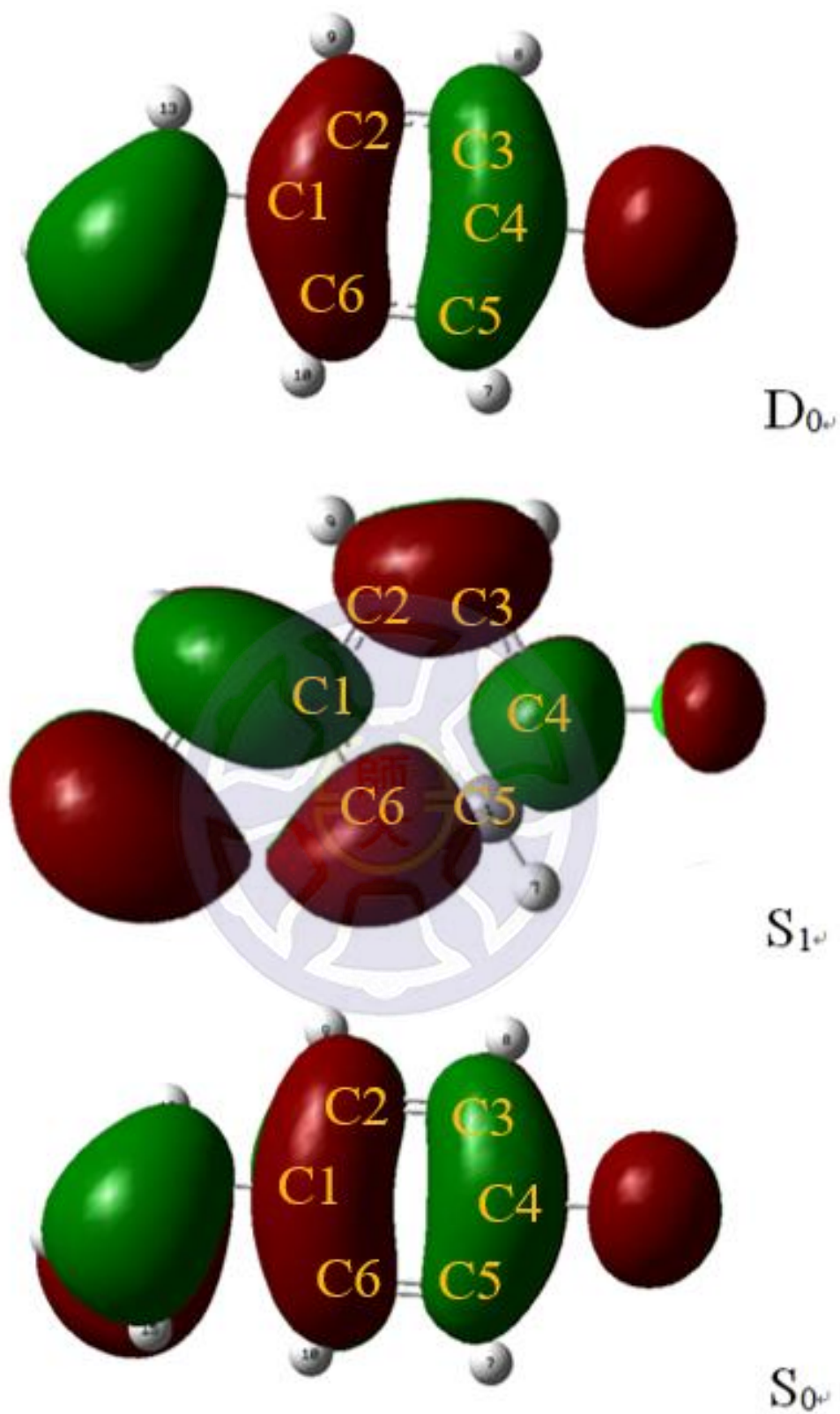
(同圖三十一 4-氯苯乙烯各個原子標號順序)

表七 理論計算(HF、B3PW91 及 B3LYP)得到 4-氯苯乙烯碳碳鍵長變化及結節點數(碳碳鍵長單位: Å)

HF	C1-C4	C2-C5	C3-C6	Nodes
				HOMO
S <sub>0</sub>	2.783	2.768	2.761	3
S <sub>1</sub>	2.805	2.823	2.814	6
D <sub>0</sub>	2.788	2.817	2.807	3

B3PW91	C1-C4	C2-C5	C3-C6	Nodes
				HOMO
S <sub>0</sub>	2.798	2.783	2.775	3
S <sub>1</sub>	2.798	2.856	2.816	6
D <sub>0</sub>	2.791	2.819	2.811	3

B3LYP	C1-C4	C2-C5	C3-C6	Nodes
				HOMO
S <sub>0</sub>	2.803	2.788	2.779	3
S <sub>1</sub>	2.804	2.859	2.822	6
D <sub>0</sub>	2.797	2.823	2.815	3



圖四十八 以 B3LYP 方法預測 4-氯苯乙烯的電子雲分佈示意圖



探討分子振動能量大小，除了考慮振動模式(vibrational pattern)，亦須考慮兩因素：(1) 縮簡質量(reduced mass)，可以雙原子分子振動頻率公式  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  解釋， $\mu$  縮簡質量(reduced mass)，當分子接上較重之原子或基團，其減縮質量變大，振動頻率變小。(2) 化學鍵強度，化學鍵強度變強，鍵長變短，分子的振動能量就會變大，因為要吸收較大的能量才能進行此振動。

4-氯苯乙烯及苯乙烯[24]第一電子激發態( $S_1$ )之 15、12 振動模式能量分別為 198、963 及 245、988  $\text{cm}^{-1}$ ，可觀察到 4-氯苯乙烯的振動模式能量比苯乙烯小(能量紅移)，是因為當振動中心碳原子接上比氫原子質量更重的原子或基團， $\mu$  縮減質量(reduced mass)上升，導致分子振動能量下降，15 與 12 號振動模式為碳碳鍵之平面彎曲運動 (in-plane bending)，故碳上接上氯原子後振動能量下降，合理解釋  $\mu$  縮簡質量(reduced mass)對於振動頻率的影響。

我們觀察到， $S_1$  能態及  $D_0$  能態都有看到的振動模式 6a，振動頻率分別為 772 及 781  $\text{cm}^{-1}$ ，苯環上碳碳鍵做對稱性的平面彎曲運動 (in-plane bending) 為 6a 主要的運動模式， $D_0$  能態振動頻率較  $S_1$  高，這是因為  $S_1$  能態電子處於不穩定反鍵結軌域，如圖四十八所示，分子結構膨脹且較為鬆散；相較  $D_0$  能態分子結構較穩定，相對較為剛硬(rigid)，此為造成牽扯到苯環的振動模式之振動頻率在  $S_1$  能態較低

的主要原因，於文獻[32, 42, 39]中可觀察到相同現象。

MATI 實驗常利用不同中間態掃描光譜[91-101]，本實驗對於 MATI 光譜，除了使用  $S_10^0_0$  中間態，其他中間態皆無法成功游離得到光譜，可能的原因是 4-氯苯乙烯其他中間態的生命期(lifetime)太短，小於雷射頻率(10 Hz)，導致中間態無法測得離子訊號，如 3-氯苯乙烯 [28]及 4-溴苯胺[76]亦無其他中間態研究。



## 第八章 結論

在先前文獻中並未有任何關於 4-氯苯乙烯的激發態能量以及游離能相關資訊，此實驗結果完整地紀錄了 4-氯苯乙烯的第一電子激發態( $S_1$ )與離子態( $D_0$ )分子振動資訊及精確的電子躍遷能量。應用雙色共振雙光子游離(2C-R2PI)及質量解析臨界游離，成功得到 4-氯苯乙烯的第一電子激發態躍遷能量為  $33\,977 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ，絕熱游離能為  $67\,972 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，4-氯苯乙烯的  $E_1(S_1 \leftarrow S_0)$  及  $E_2(D_0 \leftarrow S_1)$  僅僅相差  $18\text{ cm}^{-1}$ ，傳統光電子光譜法難以分辨，此為 2C-R2PI 技術以及 MATI 技術搭配高解析度儀器才能完成的工作。

比較苯、氯苯、苯乙烯及 4-氯苯乙烯的第一電子激發態躍遷能( $E_1$ )及游離能(IE)，可觀察到其中存在添加效應(additivity rule)，亦說明取代基(-vinyl, -Cl)間作用力微弱，且藉由加入氯取代基及乙烯基的能量的改變，來探討此兩取代基與苯環間的作用力，再與理論計算結合，能更加說明 4-氯苯乙烯在  $S_0$ 、 $S_1$  以及  $D_0$  能態時，苯環的變化以及與取代基作用的差異性。

本實驗除了對 4-氯苯乙烯的電子躍遷能量做精確的紀錄，對苯乙烯類衍生物邁出新的一步；亦成功地以分子光譜記錄了在  $S_1$  以及  $D_0$  時的振動能量。光譜可看作分子的指紋，每個分子皆為獨一無二的，以至於分子光譜對於此分子的光物理及光化學性質能有更深入的研究。



## 第九章 參考文獻

- [1] M. Schmitt, U. Henrichs, H. Muller, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9918.  
(Intermolecular vibrations of the phenol dimer revealed by spectral hole burning and dispersed fluorescence spectroscopy)
- [2] R.J. Bouwens, J.A. Hammerschmidt, M.M. Grzeskowiak, T.A. Stegink, P.M. Yorba, W.F. Polik, J. Chem. Phys. 104 (1996) 460.  
(Pure vibrational spectroscopy of  $S_0$  formaldehyde by dispersed fluorescence)
- [3] A.M. Ellis, E.S.J. Robles, T.A. Miller, Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 132.  
(Dispersed fluorescence spectroscopic study of the ground electronic state of silver trimer)
- [4] T.G. Dietz, M.A. Duncan, M.G. Liveman, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. 73 (1980) 4816.  
(Resonance enhanced two-photon ionization studies in a supersonic molecular beam: Bromobenzene and iodobenzene)
- [5] B.C. Giordano, L. Jin, A.J. Couch, J.P. Ferance, J.P. Landers, Anal. Chem. 76 (2004) 4705.  
(Microchip laser-induced fluorescence detection of proteins at submicrogram per milliliter levels mediated by dynamic labeling under pseudonative conditions)
- [6] M. Takayanagi, D. Negishi, Y. Skurai, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 7690.  
(Torsional potential of methyl group in *m*-tolunitrile-H<sub>2</sub>O and

- m-tolunitrile-N<sub>2</sub>O complexes studied by laser-induced fluorescence and hole-burning spectroscopies)
- [7] P.B. McKibbin, K. Otsuka, S. Terabe, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3736.  
(On-line focusing of flavin derivatives using dynamic pH junction-sweeping capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection)
- [8] H. Wang, J. Xing, W. Tan, M. Lam, T. Carnelley, M. Weinfeld, X.C. Le, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3714.  
(Binding stoichiometry of DNA adducts with antibody studied by capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence)
- [9] A. Nakajima, M. Hirano, R. Hasumi, K. Kaya, H. Watanabe, C.C. Carter, J.M. Williamson, T.A. Miller, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 392.  
(High-Resolution Laser-Induced Fluorescence Spectra of 7-Azaindole–Water Complexes and 7-Azaindole Dimer)
- [10] S.V. Rahavendran, H.T. Karnes, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3763.  
(Application of rhodamine 800 for reversed phase liquid chromatographic detection using visible diode laser-Induced fluorescence)
- [11] D.E. Powers, J.B. Hopkins, R.E. Smally, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5721.  
(Vibrational relaxation in jet-cooled p a r a-alkylanilines)
- [12] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1564.  
(Photoionization and total absorption cross section of gases. I. ionization potentials of several molecules. cross sections of NH<sub>3</sub>)



and NO)

- [13] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies, Phys. Rev. 105 (1957) 1676-1677.

(Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies)

- [14] S. Hagström, C. Nordling, K. Siegbahn, Phys. Lett. 9 (1964) 235-236.

(Electron spectroscopy for chemical analysis)

- [15] D.W. Turner, M.I. Al Joboury, J. Chem. Phys. 37 (1962) 3007.

(Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement)

- [16] G.C. King, A.J. Yench, M.C.A. Lopes, J. Electron Spectrosc. 17 (1999) 37.

(Photo-double ionization of deuterium chloride studied by threshold photoelectrons coincidence spectroscopy)

- [17] K. Yosida, K. Suzuki, S. Ishiuchi, M. Sakai, M. Fujii, Caroline E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs Phys. Chem. Chem. Phys 4 (2002) 2534-2538.

(The PFI-ZEKE photoelectron spectrum of m-fluorophenol and its aqueous complexes: Comparing intermolecular vibrations in rotational isomers)

- [18] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E.W. Schlag, Chem. Phys. Lett. 112 (1984) 291.

(Two-colour photoionization resonance spectroscopy of NO: Complete separation of rotational levels of NO<sup>+</sup> at the ionization Threshold)

- [19] L.A. Chewter, M. Sander, K. Muller-Dethlefs, E.W. Schlag, J. Chem. Phys. 86 (1987) 4737.  
(High resolution zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of benzene and determination of the ionization potential)
- [20] E.W. Schlag, ZEKE Spectroscopy, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [21] L. Zhu, P.M. Johnson, J. Chem. Phys. 94 (1991) 5769.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [22] S. Ketkov, N. Isachenkov, E. Rychagova, W.B. Tzeng, Dalton Trans. 43 (2014) 17703-17711.  
(Electronic excited states of chromium and vanadium bisarene complexes revisited: interpretation of the absorption spectra on the basis of TD-DFT calculations)
- [23] S.Y. Ketkov, G.V. Markin, S.Y. Tzeng, W.B. Tzeng, Chem. Eur. J. 22 (2016) 4690-4694.  
(Fine substituent effects in sandwich complexes: first threshold ionization study of monosubstituted chromium bisarene compounds)
- [24] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Appl Spectrosc. 57 (2003) 1178-1182.  
(Identification of impurities in phenylacetylene by species-selected mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [25] P.Y. Wu, S.Y. Tzeng, Y.C. Hsu, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc. (submitted for publication).
- [26] P.Y. Wu, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc. 316 (2015) 72-78.  
(Selected cis- and trans-3-fluorostyrene rotamers studied by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)

- [27] S. Georgiev, H.J. Neusser, J. Chem. Phys. 120 (2004) 8015.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of  
p-fluorostyrene)
- [28] C. Dong, L. Zhang, S. Liu, L. Hu, M. Cheng, Y. Du, Q. Zhu, C. Zhang, JMS. 292 (2013) 35-46.  
(REMPI and MATI spectroscopic study of selected cis and trans  
3-chlorostyrene rotamers)
- [29] G. Varsanyi, S. Szoke, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives,  
Academic Press, London, 1969
- [30] O. Dopferand, K. Muller-Dethlefs, J. Chem. Phys. 101 (1994) 8508.  
(S<sub>1</sub> excitation and zero kinetic energy spectra of partly deuterated  
1:1 phenol–water complexes)
- [31] S.C. Yang, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc. 269 (2011) 49-55.  
(Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of  
deuterium-substituted isotopomers of o-fluoroaniline and  
m-fluoroaniline cations)
- [32] W.C. Huang, W.L. Yeh, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc. 269 (2011)  
248-253.  
( Vibronic and cation spectroscopy of m-chloroaniline)
- [33] K.S. Shiung, D. Yua, H.C. Huang, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc.  
274 (2012) 43-47.  
(Rotamers of m-fluoroanisole studied by two-color resonant  
two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [34] Y.J. Su, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 543 (2012) 19-22.  
(Vibronic and cation spectroscopy of p-ethynylaniline)
- [35] K.W. Lo, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc. 288 (2013) 1-6.

- (3-Chloro-4-fluoroaniline studied by resonant two-photo ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [36] Y.H. Huang, W.C. Huang, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 595-596 (2014) 73-76.
- (4-Chloro-3-fluoroaniline studied by resonant two-photo ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [37] C. Li, M. Pradhan, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 411 (2005) 506-510.
- (Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-cyanophenol cation and the CN substitution effect)
- [38] J.L. Lin, Yi Chang Li, W.B. Tzeng, Chem. Phys. 334 (2007) 189-195.
- (Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of aza-aromatic bicyclic molecules: Benzimidazole and benzotriazole)
- [39] S.Y. Tzeng, J.Y. Wu, S. Zhang, W.B. Tzeng, J. Mol. Spectrosc. 281 (2012) 40-46.
- (Resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of 1-fluoronaphthalene and 2-fluoronaphthalene)
- [40] V. Shivatarea, S.Y. Tzeng, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 558 (2013) 20-24.
- (Active vibrations of 1-cyanonaphthalene cation studied by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [41] V. Shivatare , W.B. Tzeng, J. Phys. Chem. A 118 (2014) 8277-8286.
- (Studies of structural isomers o-, m-, and p-fluorophenylacetylene by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)

- [42] C. Qin , S.Y. Tzeng , B. Zhang , W.B. Tzeng, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 220 (2011) 139-144.  
(Active vibrations of indene cation studied by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [43] K.S. Shiunga, D.Yua, S.Y. Tzenga, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 524 (2012) 38-41.  
(Cation spectroscopy of *o*-fluoroanisole and *p*-fluoroanisole by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization)
- [44] W.C. Huang, Y.C. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 551 (2012) 50-53.  
(Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of 2,6-dimethylaniline, 2,6-dimethylaniline-NHD, and 2,6-dimethylaniline-ND<sub>2</sub>)
- [45] S.C. Yang, S.W. Huang, W.B. Tzeng, J. Phys. Chem, 114 (2010) 11144-11152.  
(Rotamers of *m*-chloroanisole studied by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [46] H. Ikoma, K. Takazawa, Y. Emura, S. Ikeda, H. Abe, H. Hayashi, M. Fujii, J. Chem. Phys. 105 (1996) 10201.  
(Internal rotation of methyl group in *o*- and *m*-toluidine cations as studied by pulsed field ionization–zero kinetic energy spectroscopy)
- [47] F. Merk, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 675.  
(molecules in high rydberg states)
- [48] Andrewheld and Edward W. Schlag, Kluwer Academic Publishers. (1991) 249.

- [49] M.C.R. Cockett, Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 935.  
(Photoelectron spectroscopy without photoelectrons: twenty years of ZEKE spectroscopy)
- [50] K. Muller-Dethlefs, E.W. Schlag, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37 (1998) 346-1374.  
(Chemical applications of zero kinetic energy(ZEKE) photoelectron Spectroscopy)
- [51] W.A. Chupka, J. Chem. Phys. 98 (1993) 4520.  
(Factors affecting lifetimes and resolution of Rydberg states observed in zero-electron-kinetic-energy spectroscopy)
- [52] M.G.H. Boogaarts, I. Holleman, R.T. Jongma, D.H. Parker, G.Meijer, U. Even, Phys. 104 (1996) 4357-4364.  
(High Rydberg states of DABCO: Spectroscopy, ionization potential, and comparison with mass analyzed threshold ionization, J.Chem.)
- [53] J.H. Moore, C.C. Davis, M.A. Coplan, S.C. Greer, Building scientific appaeatus, University of Maryland, College Park, 2002
- [54] W.C. Wiley, I.H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. 26 (1955) 1150.  
(Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution)
- [55] User's manual (Spectra-Physics LAB-150), Spectra-Physics,1335 terra bella avenue mountain View, 2003
- [56] User's manual (Lambda Physik Scanmate), Lambda Physik USA, 3201 West Commerical Blvd, 2005
- [57] Exciton Laser Dyes 30 Years of Excellence and More Brilliant Than Ever. Exciton, PO Box 31126 Dayton, 1985
- [58] Lambda Physik, Wall Chart ,Göttingen-Grone, 1996



- [59] D.M. Guthals, J.W. Nibler, *Opt. Commun.* 29 (3), 322 (1979).  
(Tuning ranges of 355 nm pumped dyes from 410 to 715 nm)
- [60] C.A. Moore, C.D. Decker, *J. Appl. Phys.* 49 (1), 47 (1978).  
(Power-scaling effects in dye lasers under high-power laser excitation)
- [61] I.A. Stenhouse, D. R. Williams, *Appl. Spectrosc.* 33 (2), 175 (1979).  
(Lasing characteristics of dyes transversely pumped by a pulsed, frequency doubled, Nd/YAG laser)
- [62] Q.H.F. Vreken, *Opt. Commun.* 3 (3), 144 (1971).  
(Spectral distribution of the stimulated emission of a rhodamine B dye laser)
- [63] J.L. Lin, W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4109-4115.  
(Mass analyzed threshold ionization of the  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  isotopomers of *p*-chloroaniline)
- [64] J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3759-3763.  
(Ionization energy of *o*-fluoroaniline and vibrational levels of *o*-fluoroaniline cation determined by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [65] B. Zhang, C. Li, H. Su, J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 65-70.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *p*-fluorophenol and the *p*-fluoro substitution effect)
- [66] L. Yuan, C. Li, J.L. Lin, S.C. Yang, W.B. Tzeng, *Chem. Phys.* 323

- (2006) 429-438.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *o*-fluorophenol and *o*-methoxyphenol cations and influence of the nature and relative location of substituents)
- [67] J. Huang, K. Huang, S. Liu, Q. Luo, W.B. Tzeng, J. Photochem. and Photobio. A 193 (2008) 245-253.  
(Vibrational spectra and theoretical calculations of *p*-chlorophenol in the electronically excited  $S_1$  and ionic ground  $D_0$  states)
- [68] C. Qin, S.Y. Tzeng, B. Zhang, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 503 (2011) 25-28.  
(Selected *cis*- and *trans*-*p*-methoxystyrene rotamers studied by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [69] W.C. Huang, P.S. Huang, C.H. Hu, W.B. Tzeng, Spectrochim. Acta A 93 (2012) 176-179.  
(Vibronic and cation spectroscopy of 2,4-difluoroaniline)
- [70] J.L. Lin, K.C. Lin, W.B. Tzeng, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 120-124.  
(Species-selected mass analyzed threshold ionization spectra of *m*-fluoroaniline cation)
- [71] L.C.L. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. 261 (2000) 449-455.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of 4-aminobenzonitrile cation)
- [72] S.C. Yang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 362 (2002) 19-25.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *p*-ethylaniline cation: Alkyl chain effects on ionization and molecular vibration)

- [73] J. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 370 (2003) 44-51.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *p*-methoxyaniline cation and influence of the OCH<sub>3</sub> substituent)
- [74] R.G. Neuhauser, K. Siglow, H.J. Neusser, J. Chem. Phys. 106 (1997) 896.  
(High *mn* Rydberg spectroscopy of benzene: Dynamics, ionization energy and rotational constants of the cation)
- [75] T.G. Wright, S.I. Panov, T.A. Miller, J. Chem. Phys. 102 (1995) 4793.  
(Vibrational spectroscopy of the chlorobenzene cation using zero kinetic energy photoelectron spectroscopy)
- [76] J.L. Lin, S.C. Yang, Y.C. Yu, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 356 (2002) 267–276.  
(Mass analyzed threshold ionization of *p*-bromoaniline: Heavy atom effects on electronic transition, ionization, and molecular vibration)
- [77] J. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 422 (2006) 271-275.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of the <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl isotopomers of *p*-chlorophenol and isotope effect)
- [78] Gaussian 09, Revision A.02., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd,

- E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [79] James B. Foresman, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc., 2nd Ed, 1996.
- [80] S.F. Boys, Proc. R. Soc. London, A 200 (1950) 542-554.  
(Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system)
- [81] J. L. Lin, R.H. Wu, W.B. Tzeng, Chem. Phys, 280 (2002) 191-203.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of 3-aminopyridine cation and vicinal substitution effect)
- [82] J.L. Lin, R.H. Wu, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 353 (2002) 55-62.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of 2-aminopyridine cation)
- [83] J.L. Lin, L.C.L. Huang, W.B. Tzeng, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11455-11461.  
(Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of the selected rotamers of hydroquinone and *p*-dimethoxybenzene cations)
- [84] J. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. 295 (2003) 97-107.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy

of *N*-methylaniline and *N*-ethylaniline cations: Isotope effect on transition energy and large amplitude vibrations)

- [85] Y. Xie, H. Su, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 394 (2004) 182-186.  
(Rotamers of *m*-aminophenol cation studied by mass analyzed threshold ionization spectroscopy and theoretical calculations)
- [86] G. Varsanyi, Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Wiley, New York, 1974.
- [87] W.B. Tzeng, K. Narayanan, Journal of Molecular Structure 482–483 (1999) 315–322.  
(Vibronic features of *p*-ethylaniline, *p*-ethylaniline-NHD, and *p*ethylaniline-ND<sub>2</sub> by resonant two-photon ionization mass spectrometry)
- [88] W.B. Tzeng, K. Narayanan, J.L. Lin, C.C. Tung, Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 153–162.  
(Structures and vibrations of *o*-methylaniline in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states studied by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy)
- [89] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 380 (2003) 503-511  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of 7-azaindole cation)
- [90] J. Huang, K. Huang, S. Liu, Qiong Luo, W.B. Tzeng, J. Photochem. Photobio. A 188 (2007) 252-259.  
(Molecular Structures and Vibrations of *cis* and *trans* *m*-cresol in the electronically excited S<sub>1</sub> and cationic D<sub>0</sub> states)
- [91] W.B. Tzeng, J.L. Lin, J.Phys.Chem.A 103 (1999) 8612-8619.

(Ionization energy of *p*-fluoroaniline and vibrational levels of *p*-fluoroaniline cation determined by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)

[92] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 377 (2003) 620-626.

(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of 1-methylindoline cation)

[93] R.H. Wu, J.L. Lin, J. Lin, S.C. Yang, W.

B. Tzeng, J. Chem. Phys. 118 (2003) 4929-4937.

(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *N*-methylaniline, *N*-ethylaniline, and *N,N*-dimethylaniline cations: Influence of *N*-alkyl substitution on the ionization energy and molecular vibration)

[94] J.L. Lin, J. Lin, R.H. Wu, W.B. Tzeng, J. Chem. Phys. 118 (2003) 10034-10041.

(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of indoline cation: Cyclization effect and large amplitude vibrations)

[95] J. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 371 (2003) 662-669.

(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *N*-deuterium substituted indoline cation: Isotope effect on the electronic transition, ionization and molecular vibration)



- [96] C. Li, H. Su, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 99-103.  
(Rotamers of *p*-methoxyphenol cation studied by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [97] J. Huang, C. Li, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 414 (2005) 276-281.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *p*-methylanisole cation and the substitution effect)
- [98] L. Yuan, C. Li, W.B. Tzeng, J. Phys. Chem. A. 109 (2005) 9481-9487.  
(Site-specific H/D exchange of *p*-methoxyphenol Studied by resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy)
- [99] H. Su, M. Pradhan, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 411 (2005) 86-90.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of indazole cation)
- [100] C. Li, S.C. Yang, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 421 (2006) 77-80.  
(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of methyl-*p*-aminobenzoate cation)
- [101] J. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Spectrochim. Acta A 67 (2007) 989-994.  
(Rotamers of *m*-cresol cations studied by mass analyzed threshold ionization spectroscopy)